

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-120768  
 (43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.CI.

C08G 61/08  
 C08F 10/14  
 C08F 32/00  
 C08J 5/18  
 C08L 23/18  
 C08L 45/00  
 C08L 65/00

(21)Application number : 09-

247682

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO

LTD

(22)Date of filing :

28.08.1997 (72)Inventor : ODEMURA JIYUNJI

KONISHI YUICHIRO

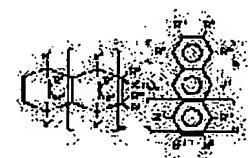
(30)Priority

Priority number :	08245777	Priority date :	28.08.1996	Priority country :	JP
-------------------	----------	-----------------	------------	--------------------	----

## (54) CYCLIC OLEFIN-BASED POLYMER AND CROSSLINKABLE POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polymer composed of specific kind (s) of recurring unit (s), having specific number-average molecular weight, excellent in electrical properties, heat resistance, soldering resistance, and chemical resistance and mechanical strength, and thus useful for e.g. prepgs.



SOLUTION: This polymer is composed of at least one kind of recurring unit selected from the group consisting of those of formula I ((n) and (q) are each 0 or 1; (p) is 0 or a positive integer; R1 to R18 are each

**BEST AVAILABLE COPY**

H, a hydrocarbon, etc.; Ra and Rb are each H, a hydrocarbon, a halogen, etc.; dashed line denotes a single bond or double bond) and formula II ((m) and (h) are each 0 or a positive integer; (j) and (k) are each 0-2; R1 to R11 are each H, a hydrocarbon, etc.; R12 to R20 are each H, a hydrocarbon, a halogen, etc.; dashed line denotes a single bond or double bond), and has a number-average molecular weight of 500-20,000. The polymer is obtained by ring opening polymerization of at least one kind of monomer selected from cyclic olefin-based monomers of formulae III and IV, in the presence of a metathesis catalyst. The objective crosslinkable polymer composition is produced, pref. from this cyclic olefin-based polymer and a crosslinking agent.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

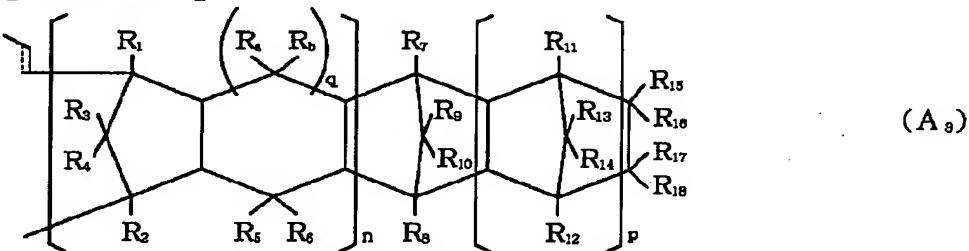
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

## [Claim 1] Formula (A3)

## [Formula 1]



The semantics of each notation is as follows among [type].

n: -- it is 0 or 1.

It is p:0 or a positive integer.

q: -- it is 0 or 1.

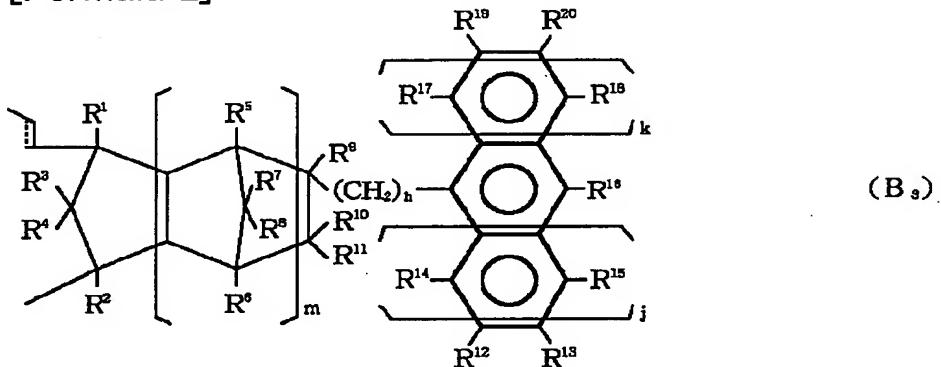
R1 -R18: It is the hydrocarbon group independently permuted by a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, the amide group, the imide radical, the silyl radical, or the polar group (namely, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, or a silyl radical), respectively.

Ra -Rb : It is the hydrocarbon group independently permuted by a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, the amide group, the imide radical, the silyl radical, or the polar group (a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, or silyl radical), respectively. However, R15-R18 may be combined mutually, an unsaturated bond, a monocycle, or many rings may be formed, and this monocycle or many rings may have the double bond. It is with R15 and R16, or the alkylidene radical may be

formed by R17 and R18. When q is 0, each joint hand joins together and five membered-rings are formed.

...: Express the single bond or the double bond of carbon-carbon. ] And a formula (B3)

[Formula 2]



The semantics of each notation is as follows among [type].

It is m:0 or a positive integer.

It is h:0 or a positive integer.

It is j:0, and 1 or 2.

It is k:0, and 1 or 2.

R1-R11: It is the hydrocarbon group independently permuted by a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, the amide group, the imide radical, the silyl radical, or the polar group (namely, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, or a silyl radical), respectively.

R12-R20: It is the hydrocarbon group independently permuted by a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, the amide group, the imide radical, the silyl radical, or the polar group (namely, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, or a silyl radical), respectively.

However, the carbon atom which R10 and R11 have combined, and the carbon atom which the carbon atom which R14 has combined, or R12 has combined may be combined through the alkylene group of the direct or carbon atomic numbers 1-3. In the case of j=k=0, it may join together mutually and R16, R13, or R16 and R20 may form the ring of a monocycle or many rings.

...: Express the single bond or the double bond of carbon-carbon. ] The annular olefin system polymer characterized by containing a kind of repeat [ at least ] unit chosen from the group which comes out and

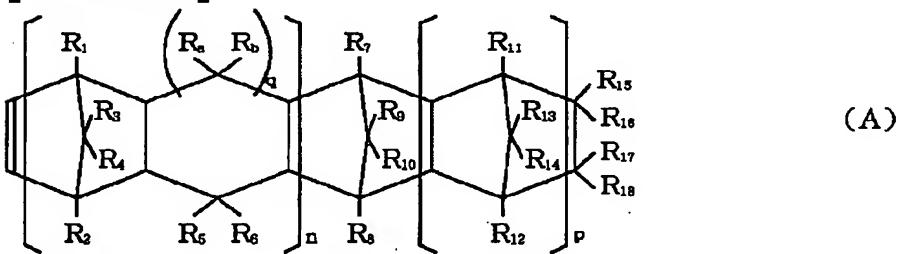
consists of a repeat unit expressed, and number average molecular weight (Mn) being within the limits of 500–20,000 (i).

[Claim 2] The annular olefin system polymer which remains without carrying out hydrogenation of the 95% or more when an annular olefin system polymer (i) is a hydrogenation polymer, hydrogenation of the 95% or more of the carbon–carbon double bond of \*\* principal chain is carried out and a non-conjugate carbon–carbon double bond is in \*\* side chain, and carrying out hydrogenation of this the 20 – 100% of ring when a ring is in \*\* side chain.

[Claim 3] The annular olefin system polymer according to claim 1 whose ratio (Mw/Mn) of weight average molecular weight (Mw) and number average molecular weight (Mn) is four or less.

[Claim 4] Formula (A)

[Formula 3]



The semantics of each notation is as follows among [type.

n: -- it is 0 or 1.

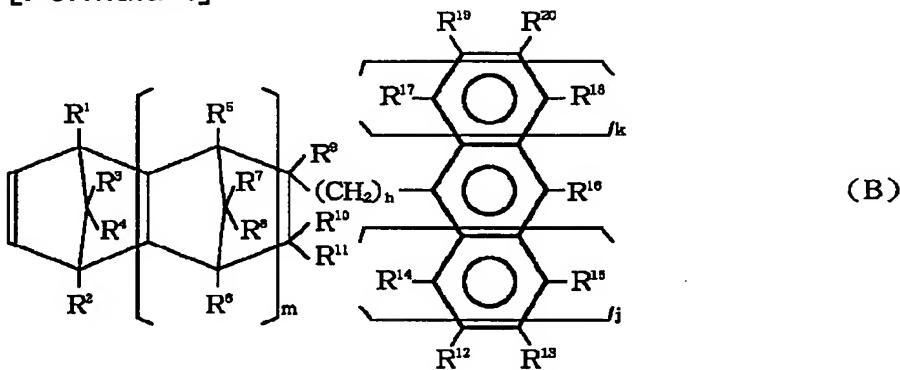
It is p:0 or a positive integer.

q: -- it is 0 or 1.

R1 –R18: It is the hydrocarbon group independently permuted by a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, the amide group, the imide radical, the silyl radical, or the polar group (namely, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, or a silyl radical), respectively.

Ra –Rb : It is the hydrocarbon group independently permuted by a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, the amide group, the imide radical, the silyl radical, or the polar group (a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, or silyl radical), respectively. However, R15–R18 may be combined mutually, an unsaturated bond, a monocycle, or many rings may be formed, and this monocycle or many rings may have the double bond. It is with R15 and R16, or the alkylidene radical may be formed by R17 and R18. When q is 0, each joint hand joins together and

five membered-rings are formed. ] And a formula (B)  
[Formula 4]



The semantics of each notation is as follows among [type.

It is m:0 or a positive integer.

It is h:0 or a positive integer.

It is j:0, and 1 or 2.

It is k:0, and 1 or 2.

R1 –R11: It is the hydrocarbon group independently permuted by a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, the amide group, the imide radical, the silyl radical, or the polar group (namely, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, or a silyl radical), respectively.

R12–R20: It is the hydrocarbon group independently permuted by a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, the amide group, the imide radical, the silyl radical, or the polar group (namely, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, or a silyl radical), respectively.

However, the carbon atom which R10 and R11 have combined, and the carbon atom which the carbon atom which R14 has combined, or R12 has combined may be combined through the alkylene group of the direct or carbon atomic numbers 1–3. In the case of j=k=0, it may join together mutually and R16, R13, or R16 and R20 may form the ring of a monocycle or many rings. ] Ring opening polymerization of a kind of annular olefin [ at least ] system monomer chosen from the group which comes out and consists of an annular olefin system monomer expressed is carried out to the bottom of existence of a metathesis catalyst.

Subsequently A kind of repeat [ at least ] unit chosen from the group which consists of a repeat unit expressed with said formula (A3) and formula (B3) which are characterized by hydrogenating if needed is

contained. The manufacture approach of the annular olefin system polymer (i) which has number average molecular weight (Mn) within the limits of 500–20,000.

[Claim 5] Ring breakage (\*\*) polymer [ of at least a kind of annular olefin system monomer chosen from the group which consists of an annular olefin system monomer expressed with said formula (A) and formula (B) ] \*\*, It is chosen out of the group which consists of hydrogenation (\*\*) polymer [ of this ring breakage (\*\*) polymer ] \*\*, and addition copolymer [ of a kind of annular olefin / at least / system monomer concerned and a vinyl compound ] \*\*. And a kind of annular olefin—at least system polymer (ii) which has number average molecular weight (Mn) within the limits of 500–20,000 and the cross-linking polymer constituent which comes to contain a cross linking agent.

[Claim 6] The sheet-like moldings which comes to fabricate a cross-linking polymer constituent according to claim 5.

[Claim 7] Prepreg which makes a cross-linking polymer constituent according to claim 5 come to sink into a reinforcement base material.

[Claim 8] The layered product which carries out the laminating of a sheet-like moldings according to claim 6 and/or prepreg according to claim 7, and comes to construct a bridge in a cross-linking polymer constituent.

[Claim 9] Furthermore, the layered product according to claim 8 to which the laminating of the metal layer was carried out.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to a new annular olefin system polymer, its manufacture approach, a cross-linking polymer constituent, the sheet-like moldings obtained using this cross-linking polymer constituent, prepreg, and a layered product. In more detail, this invention is excellent in an electrical property, thermal resistance, pewter-proof nature, chemical resistance, a mechanical strength, etc., can be used as a high-concentration solution, and relates to the annular olefin system polymer and cross-linking polymer constituent of low molecular weight which are moreover excellent in the homogeneity dispersibility of compounding agents, such as a flame retarder in the inside of a solution. Moreover, this invention relates to the sheet-like moldings and prepreg which are excellent in an electrical property, thermal resistance, pewter-proof nature, chemical resistance, a mechanical strength, etc., a layered product, and a metal flare layered product.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** With the advance of a technique, the demand of improvement in the speed of data processing, a raise in reliance, densification, etc., etc. increases, and, as for the circuit with which precision mechanical equipments, such as a computer and a transmitter, are equipped, high performance-ization of multilayering of the circuit board, highly-precise-izing, detailed-izing, etc. is progressing. Such the circuit board infiltrates a resin varnish into reinforcement base materials, such as glass fabrics, produces the sheet (prepreg) of the semi-hardening condition which carried out desiccation processing, and subsequently to order, after laying up copper foil or the copper-clad

sheet for outer layers, prepreg, the copper-clad sheet for inner layers, etc. between mirror plane plates, it is manufactured by carrying out pressurization hot press and carrying out full hardening of the resin. Conventionally, as a resin ingredient, phenol resin, an epoxy resin, polyimide resin, the fluororesin, the polybutadiene resin, etc. have been used.

[0003] However, generally, 4.0 or more and a dielectric dissipation factor had the dielectric constant as high as 0.01 or more, and since the electrical property was not enough, improvement in the speed of data processing and a raise in reliance were difficult for thermosetting resin, such as phenol resin, an epoxy resin, and polyimide resin, in the circuit board using these thermosetting resin. On the other hand, since the circuit board using thermoplastics, such as a fluororesin and a polybutadiene resin, was inferior to thermal resistance, a crack and exfoliation might arise, moreover, its dimensional stability was bad on the occasion of soldering etc., and it was difficult [ to multilayer ] for it.

[0004] The method of improving thermal resistance, solvent resistance, etc. is proposed by making thermoplastic norbornene system resin construct a bridge with organic peroxide recently. For example, the approach of carrying out press forming and making it construct a bridge, after grinding after the limiting viscosity [eta] measured in 135 degrees C and a decalin by carrying out the addition polymerization of a norbornene system annular olefin and the ethylene to JP,62-34924,A compounds the norbornene system resin of 1.15-2.22 and kneads this norbornene system resin and a bridge formation assistant, infiltrating an organic peroxide solution into it and removing a solution is indicated. However, by this approach, in addition to a process being complicated, it is difficult to use norbornene system resin as a high-concentration solution, and there is a problem that neither organic peroxide nor other compounding agents distribute to homogeneity, further. Therefore, since it is necessary to consider as a low-concentration solution but in order to produce prepreg using the solution of the resin obtained by this approach, and a low-concentration solution must be put so that the drying time until it stops sticking at a room temperature is long when it sinks into a reinforcement base material, and it may not deform in the meantime, there is a problem of being inferior to productivity. Moreover, although it is necessary to add various compounding agents according to various applications, since the viscosity of a solution is high, there is a fault that a resin solution and a compounding agent will carry out two-phase separation depending on the class and loadings of about [ that

homogeneity distribution cannot be performed ] and a compounding agent. Even if a reinforcement base material is immersed in the solution which carried out two-phase separation, the prepreg to which each component sank into homogeneity cannot be obtained.

[0005] After making JP,6-248164,A distribute flameproofing agents, such as thermoplastic hydrogenation ring breakage norbornene system resin, organic peroxide and a bridge formation assistant, and a bromination bisphenol, in a solvent, the method of manufacturing a sheet, prepreg, etc. is indicated by it by casting the obtained solution, or infiltrating a reinforcement base material, removing a solvent subsequently and carrying out heat bridge formation. However, if the number average molecular weight (Mn) currently indicated concretely uses the norbornene system resin of 28,000 for this official report, it is difficult to make solid content concentration high enough, and the productivity of a desiccation process is not enough. Furthermore, by this approach, since the class and amount of a compounding agent which homogeneity can be made to distribute had limitation, there was a problem that it was fully inapplicable depending on the application field.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is excellent in properties, such as an electrical property, thermal resistance, pewter-proof nature, chemical resistance, and a mechanical strength, can be used as a high-concentration solution, and is to offer the annular olefin system polymer which is moreover excellent in the homogeneity dispersibility of compounding agents, such as a flame retarder in the inside of a solution. Moreover, the purpose of this invention is to offer the cross-linking polymer constituent which contains such an annular olefin system polymer and a cross linking agent as an indispensable component. Other purposes of this invention are to offer the sheet-like moldings and prepreg which are excellent in properties, such as an electrical property, thermal resistance, pewter-proof nature, chemical resistance, and a mechanical strength, a layered product, and a metal flare layered product using such a cross-linking polymer constituent.

[0007] In order that this invention persons may conquer the trouble of the conventional technique like the above, as a result of inquiring wholeheartedly, by using the annular olefin system polymer of low molecular weight comparatively \*\* Since viscosity is low, even the compounding agent of fully being raised and \*\* high concentration can carry out homogeneity distribution of the solution concentration of resin,

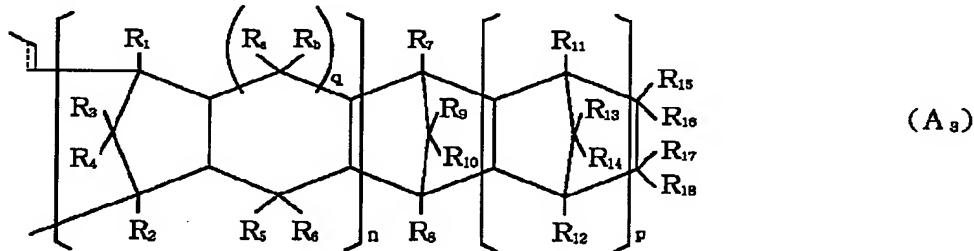
\*\* Moreover, it found out that the class of compounding agent which can carry out homogeneity distribution can be increased, and fully excelling, without properties, such as the electrical property of \*\* prepreg, a layered product, and a metal flare layered product, thermal resistance, pewter-proof nature, chemical resistance, and a mechanical strength, falling. Furthermore, by making small the molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ ) of this annular olefin system polymer, the strength property has been improved further and it found out that the fall of the strength property by low-molecular-weight-izing was fully suppliable. This invention comes to be completed based on these knowledge.

[0008]

[Means for Solving the Problem] According to this invention in this way, it is a formula (A3).

[0009]

[Formula 5]



The semantics of each notation is as follows among [type].

n: -- it is 0 or 1.

It is p:0 or a positive integer, and is the integer of 0, or 1-3 preferably.

q: -- it is 0 or 1.

R1 -R18: It is the hydrocarbon group independently permuted by a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, the amide group, the imide radical, the silyl radical, or the polar group (namely, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, or a silyl radical), respectively.

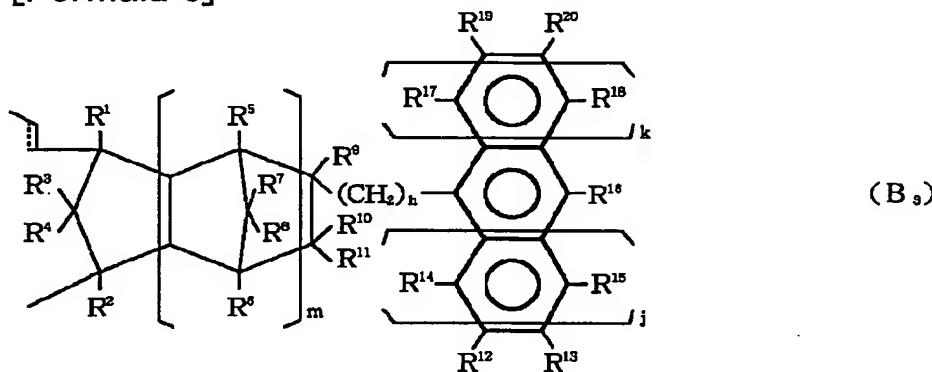
Ra -Rb : It is the hydrocarbon group independently permuted by a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, the amide group, the imide radical, the silyl radical, or the polar group (a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, or silyl radical), respectively. However, R15-R18 may be combined mutually, an unsaturated bond, a monocycle, or many rings may be formed, and this monocycle or many rings may have the double bond. It is with R15 and R16, or the alkylidene radical may be

formed by R17 and R18. When q is 0, each joint hand joins together and five membered-rings are formed.

...: Express the single bond or the double bond of carbon-carbon. ] And a formula (B3)

[0010]

[Formula 6]



The semantics of each notation is as follows among [type].

It is m:0 or a positive integer, and is the integer of 0, or 1-3 preferably.

It is h:0 or a positive integer, and is the integer of 0, or 1-3 preferably.

It is j:0, and 1 or 2.

It is k:0, and 1 or 2.

R1-R11: It is the hydrocarbon group independently permuted by a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, the amide group, the imide radical, the silyl radical, or the polar group (namely, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, or a silyl radical), respectively.

R12-R20: It is the hydrocarbon group independently permuted by a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, the amide group, the imide radical, the silyl radical, or the polar group (namely, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, or a silyl radical), respectively.

However, the carbon atom which R10 and R11 have combined, and the carbon atom which the carbon atom which R14 has combined, or R12 has combined may be combined through the alkylene group of the direct or carbon atomic numbers 1-3. In the case of j=k=0, it may join together mutually and R16, R13, or R16 and R20 may form the ring of a monocycle or many rings.

...: Express the single bond or the double bond of carbon-carbon. ] A kind of repeat [ at least ] unit chosen from the group which comes out

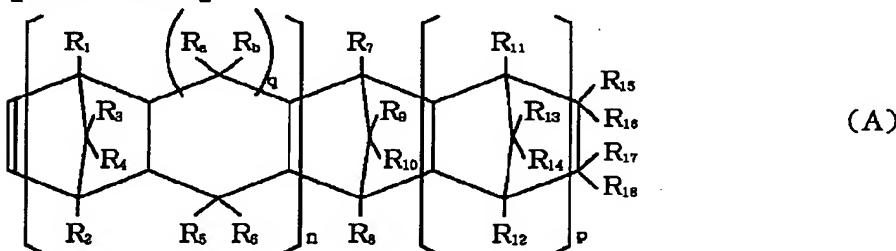
and consists of a repeat unit expressed is contained, and the annular olefin system polymer (i) characterized by number average molecular weight (Mn) being within the limits of 500–20,000 is offered.

[0011] This annular olefin system polymer (i) is a hydrogenation polymer, and it is desirable that it is what remains without carrying out hydrogenation of those 95% or more when hydrogenation of the 95% or more of the carbon–carbon double bond of \*\* principal chain is carried out and a non-conjugate carbon–carbon double bond is in \*\* side chain, and carrying out hydrogenation of this the 20 – 100% of ring when a ring is in \*\* side chain. As for the ratio (Mw/Mn) of the weight average molecular weight (Mw) of this annular olefin system polymer, and number average molecular weight (Mn), it is desirable that it is four or less.

[0012] Moreover, according to this invention, it is a formula (A).

[0013]

[Formula 7]



The semantics of each notation is as follows among [type].

n: — it is 0 or 1.

It is p:0 or a positive integer, and is the integer of 0, or 1–3 preferably.

q: — it is 0 or 1.

R1 –R18: It is the hydrocarbon group independently permuted by a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, the amide group, the imide radical, the silyl radical, or the polar group (namely, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, or a silyl radical), respectively.

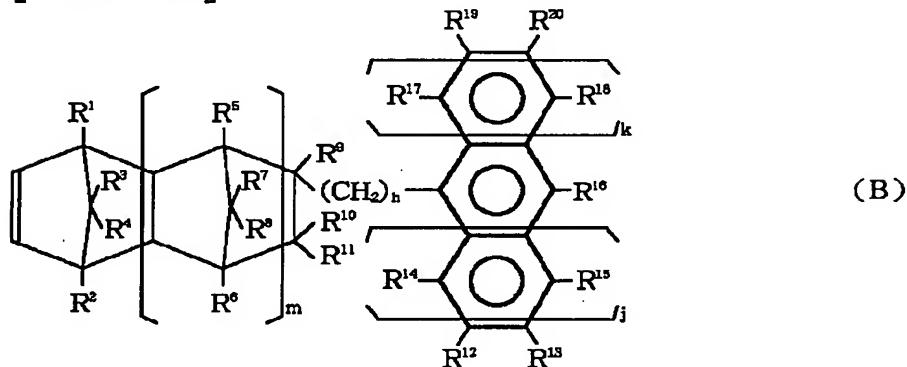
Ra –Rb : It is the hydrocarbon group independently permuted by a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, the amide group, the imide radical, the silyl radical, or the polar group (a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, or silyl radical), respectively.

[0014] However, R15–R18 may be combined mutually, an unsaturated bond, a monocycle, or many rings may be formed, and this monocycle or many rings may have the double bond. It is with R15 and R16, or the

alkylidene radical may be formed by R17 and R18. When q is 0, each joint hand joins together and five membered-rings are formed. ] And a formula (B)

[0015]

[Formula 8]



The semantics of each notation is as follows among [type.

It is m:0 or a positive integer, and is the integer of 0, or 1-3 preferably.

It is h:0 or a positive integer, and is the integer of 0, or 1-3 preferably.

It is j:0, and 1 or 2.

It is k:0, and 1 or 2.

R1 -R11: It is the hydrocarbon group independently permuted by a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, the amide group, the imide radical, the silyl radical, or the polar group (namely, a halogen atom, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, or a silyl radical), respectively.

However, the carbon atom which R10 and R11 have combined, and the carbon atom which the carbon atom which R14 has combined, or R12 has combined may be combined through the alkylene group of the direct or carbon atomic numbers 1-3. In the case of j=k=0, it may join together mutually and R16, R13, or R16 and R20 may form the ring of a monocycle or many rings. ] Ring opening polymerization of a kind of annular olefin [ at least ] system monomer chosen from the group which comes out and consists of an annular olefin system monomer expressed is carried out to the bottom of existence of a metathesis catalyst.

Subsequently A kind of repeat [ at least ] unit chosen from the group which consists of a repeat unit expressed with said formula (A3) and formula (B3) which are characterized by hydrogenating if needed is contained. The manufacture approach of the annular olefin system polymer (i) which has number average molecular weight (Mn) within the limits of 500-20,000 is offered.

[0016] Furthermore, ring breakage (\*\*) polymer [ of at least a kind of annular olefin system monomer chosen from the group which consists of an annular olefin system monomer expressed with said formula (A) and formula (B) according to this invention ] \*\*, It is chosen out of the group which consists of hydrogenation (\*\*) polymer [ of this ring breakage (\*\*) polymer ] \*\*, and addition copolymer [ of a kind of annular olefin / at least / system monomer concerned and a vinyl compound ] \*\*. And a kind of annular olefin—at least system polymer (ii) which has number average molecular weight (Mn) within the limits of 500–20,000, and the cross-linking polymer constituent which comes to contain a cross linking agent are offered. According to this invention, the laminating of the prepreg which makes the sheet-like moldings which comes to fabricate said cross-linking polymer constituent, and said cross-linking polymer constituent come to sink into a reinforcement base material, a these sheet-like moldings, and/or the prepreg is carried out, and the layered product which comes to construct a bridge in a cross-linking polymer constituent, and the layered product which carried out the laminating of the metal layer to this layered product further are offered.

[0017]

#### [Embodiment of the Invention]

the annular olefin system polymer (i) of annular olefin system (polymer i) (1) polymer this invention contains a kind of repeat [ at least ] unit chosen from the group which consists of said formula (A3) and (B3) a repeat unit expressed — it is the polymer of low molecular weight comparatively. In these formulas, ... expresses the single bond (C—C) or the double bond (C=C) of carbon–carbon. An annular olefin system polymer (i) can carry out the ring breakage (\*\*) polymerization of a kind of annular olefin chosen from the group which consists of an annular olefin system monomer expressed with a formula (A) and (B) at least, and can obtain it by hydrogenating if needed. A ring breakage (\*\*) polymer has the double bond of carbon–carbon in a principal chain. If this ring breakage (\*\*) polymer is hydrogenated, hydrogenation of the double bond of a principal chain will be carried out, and it will turn into single bond of carbon–carbon. In this case, when the rate of hydrogenation does not reach to 100%, the single bond and the double bond of carbon–carbon will live together. ... expresses non-hydrogenation objects, hydrogenation objects, and all the partial hydrogenation objects.

[0018] Hydrogenation of the carbon–carbon double bond of a principal chain may be carried out at 95% or more of rate of hydrogenation. When

a non-conjugate carbon–carbon double bond exists in a side chain, hydrogenation also of them is similarly carried out at the time of the hydrogenation of the double bond of a principal chain. When a ring is in a side chain, if alternative hydrogenation of the carbon–carbon double bond of a principal chain is performed, a ring remains, without carrying out hydrogenation, but if hydrogenation of the carbon–carbon double bond of a principal chain and the conjugated double bond of a ring is performed to coincidence, a ring will also be saturated by hydrogenation. However, when a ring exists in a side chain in the annular olefin system polymer (i) of this invention, it is desirable from a viewpoint of the homogeneity dispersibility of various compounding agents to remain without carrying out hydrogenation of the 20 – 100%. Hydrogenation is explained in full detail behind. Moreover, the more concrete contents of the sign in each other formulas are explained in full detail in the part of explanation of the manufacture approach of an annular olefin system polymer (i).

[0019] if the molecular weight of the annular olefin system polymer (i) of this invention is expressed with the number average molecular weight ( $M_n$ ) of the polystyrene conversion measured with the gel permeation chromatography (GPC) which uses toluene as a solvent — 500–20,000 — desirable — 1,000–15,000 — more — desirable — 2,000–10,000 — it is the range of 3,000–9,000 most preferably. The annular olefin system polymer (i) of this invention has the description at the point which is the polymer which has the molecular weight of the comparatively small specific range. Since an annular olefin system polymer (i) can make polymer concentration higher when it is made into the solution of the same viscosity as compared with the case where the well-known amount polymer of macromolecules is used conventionally, it can improve the productivity in a desiccation process sharply, the impregnating ability to a reinforcement base material is also good, is excellent also in the homogeneity dispersibility of various compounding agents, and it has the property that moreover most physical–properties falls of mold goods are not seen. If the number average molecular weight of an annular olefin system polymer (i) is too small, a mechanical strength is not enough, if too conversely large, the dispersibility of a compounding agent is not enough and neither is desirable.

[0020] When it is two or less more preferably, since a mechanical strength can fully compensate with the molecular weight distribution of the annular olefin system polymer (i) of this invention the fall of some mechanical strengths depended on it fully being raised and making

molecular weight small, it is [ four or less / three or less ] usually preferably suitable [ the ratio (Mw/Mn) of the weight average molecular weight (Mw) of polystyrene conversion and number average molecular weight (Mn) which were measured by GPC which carries out the solvent of the toluene ] for it. The ring-opening-polymerization object or its hydrogenation polymer (hydrogenation object) of the annular olefin system monomer which has the repeat unit as which the annular olefin system polymer (i) of this invention is expressed in \*\* type (A3), \*\* It is the ring breakage copolymer or its hydrogenation object of the annular olefin system monomer containing both the ring-opening-polymerization object of the annular olefin system monomer which has the repeat unit expressed with a formula (B3) and its hydrogenation object, and each repeat unit expressed in (B3) as \*\* type (A3). As for the rate of the repeat unit originating in the ring content annular olefin system monomer expressed with a formula (B3), it is usually preferably desirable 30% of the weight or more, when the annular olefin system polymer (i) of this invention is a ring breakage copolymer containing each repeat units of both expressed in (B3) as a formula (A3), or its hydrogenation object from a viewpoint of the homogeneity dispersibility of various compounding agents that it is 50 % of the weight or more more preferably 10% of the weight or more.

[0021] (2) An annular olefin system monomer annular olefin system polymer (i) can carry out the ring breakage (\*\*) polymerization of a kind of annular olefin [ at least ] system monomer chosen from the group which consists of an annular olefin system monomer expressed with a formula (A) and (B) to the bottom of existence of a metathesis catalyst, and can obtain it by hydrogenating if needed. As an annular olefin system monomer expressed with said formula (A) and formula (B) For example, a bicyclo [2.2.1] hept-2-en derivative and tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, a 10]-3-dodecen derivative, hexa cyclo [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and a 14]-4-heptadecene derivative -- A 8.8.0.12, 9.14, 7.111 and 18.113, 16.03, and octacyclo [8.012, 17]-5-DOKOSEN derivative, PENTA cyclo [6. 6.1.13, 6.02, 7.09, a 14]-4-hexa decene derivative, A heptacyclo-5-ray KOSEN derivative, a heptacyclo-5-HENEIKOSEN derivative, tricyclo [-- 4. -- 3.0.12, a 5]-3-decene derivative, and tricyclo [-- 4. -- 4.0.12 and a 5]-3-undecene derivative -- PENTA cyclo [6. 5.1.13, 6.02, 7.09, a 13]-4-pentadecene derivative, A pentacyclo.pentadecadiene derivative and PENTA cyclo [7. 4.0.12, 5.19, 12.08, a 13]-3-pentadecene derivative, A 8.7.0.13, 6.110 and 17.112, 15.02, and heptacyclo [7.011, 16]-4-ray KOSEN derivative, A 10.9.1.14,

7.113 and 20.115, 18.03, 8.02, and nonacyclo [10.012, 21.014, 19]-5-pen TAKOSEN derivative, PENTA cyclo [8. 4.0.12, 5.19, 12.08, a 13]-3-hexa decene derivative, A 8.8.0.14, 7.111 and 18.113, 16.03, and heptacyclo [8.012, 17]-5-HENEIKOSEN derivative, A 10.10.1.15, 8.114 and 21.116, 19.02, 11.04, and nonacyclo [9.013, 22.015, 20]-5-hexa KOSEN derivative, 1, 4-methano - 1, 4, 4a, a 9a-tetrahydro fluorene derivative, 1, 4-methano - A 1, 4,a [ 4 ], 5, 10, and 10a-hexahydro anthracene derivative, a cyclopentadiene-acenaphthylene addition product, etc. can be mentioned. More specifically, it is as being shown below.

[0022] Each sign in said <annular olefin system monomer expressed with formula (A)> type (A) corresponds to each sign in a formula (A3). As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom can be mentioned among a formula (A). as a hydrocarbon group -- the carbon atomic numbers 1-20 -- desirable -- 1-10 -- more -- desirable -- the alkyl group of 1-6 -- a carbon atomic number -- 2-20 -- desirable -- 2-10 -- more -- desirable -- the alkenyl radical of 2-6 -- a carbon atomic number -- 2-20 -- desirable -- 2-10 -- more -- desirable -- the alkynyl group of 2-6 -- the carbon atomic numbers 3-15 -- desirable -- 3-8 -- more -- desirable -- the cycloalkyl radical of 5-6, and the carbon atomic numbers 6-20 -- desirable -- 6-16 -- the aromatic hydrocarbon radical of 6-10 etc. can be mentioned more preferably. as the hydrocarbon group which the polar group permuted -- the carbon atomic numbers 1-20 -- desirable -- 1-10 -- the alkyl halide radical of 1-6 can be mentioned more preferably.

[0023] As an example of an annular olefin system monomer expressed with a formula (A), the well-known monomer currently indicated by JP,2-227424,A, JP,2-276842,A, JP,8-72210,A, etc. can be used, for example. Specifically, the following norbornene system monomers can be mentioned. A bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 6-methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5, a 6-dimethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 1-methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 6-ethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 6-n-butyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 6-isobutyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 7-methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, which bicyclo [2.2.1] hept-2-en derivative; -- tetracyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen -- 8-methyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-ethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-propyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-BUCHITERU truck cyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen -- 8-isobutyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-hexyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-cyclohexyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-stearyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-

3-dodecen, 5 and 10-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 2 and 10-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8 and 9-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-ethyl-9-methyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 11 and 12-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 2, 7, and 9-trimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 9-ethyl-2 and 7-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, The 9-isobutyl-2 and 7-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 9, 11, and 12-trimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 9-ethyl-11 and 12-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, The 9-isobutyl-11 and 12-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 5, 8, 9, and 10-tetramethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-ethylidene-9-methyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-ethylidene-9-ethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-ethylidene-9-isopropyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-ethylidene-9-butyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-n-propylidene tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-n-propylidene-9-methyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-n-propylidene-9-ethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-n-propylidene-9-isopropyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-n-propylidene-9-butyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-isopropylidene tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-isopropylidene-9-methyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-isopropylidene-9-ethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-isopropylidene-9-isopropyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-isopropylidene-9-butyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-chloro tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-BUROMO tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-fluoro tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8 and 9-dichloro tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, which tetracyclo [— 4. — 4. — 0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen derivative; hexa cyclo [— 6. — 6.1. — 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14]-4-heptadecene — 12-methyl hexa cyclo [— 6. — 6.1. — 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14]-4-heptadecene — 12-ethyl hexa cyclo [— 6. — 6.1. — 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14]-4-heptadecene — 12-isobutyl hexa cyclo [— 6. — 6.1. — 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14]-4-heptadecene — 1, 6, and 10-trimethyl-12-isobutyl hexa cyclo [— 6. — 6.1. — 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14]-4-heptadecene — DOKOSEN which hexa cyclo [— 6. — 6.1. — 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] — 8.8.0.12, 9.14, 7.111 and 18.113, 16.03, and —4-heptadecene derivative; octacyclo [8.012, 17]-5- 8.8.0.12, 9.14, 7.111 and 18.113, 16.03, 15-methyl octacyclo [8.012, 17]-5-DOKOSEN, 15-

ethyl octacyclo [8.8.0.1 DOKOSEN 2, 9.14, 7.111 and 18.113, and 16. -- 03, 8.012, and 17]--5-- Which 8.8.0.12, 9.14, 7.111 and 18.113, 16.03, and octacyclo [8.012, 17]--5--DOKOSEN derivative; PENTA cyclo [6. 6.1.13, 6.02, 7.09, 14]--4--hexa decene, 1 and 3--dimethyl PENTA cyclo [6. 6.1.13, 6.02, 7.09, 14]--4--hexa decene, 1 and 6--dimethyl PENTA cyclo [6. 6.1.13, 6.02, 7.09, 14]--4--hexa decene, 15 and 16--dimethyl PENTA cyclo [6. 6.1.13, 6.02, 7.09, 14]--4--hexa decene, --5--ray KOSEN which PENTA cyclo [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.02, 7.09, and 14]--4--hexa decene derivative; heptacyclo [-- 8.7.0.12 and 9. -- 14, 7.111, and 17. -- 03, 8.012, and 16] -- HENEIKOSEN heptacyclo [-- 8.8.0.12 and 9. -- 14, 7.111, and 18. -- 03, 8.012, and 17]--5-- which heptacyclo--5--ray KOSEN derivative or heptacyclo--5--HENEIKOSEN derivative; -- tricyclo [-- 4. -- 3.0.12 and 5]--3--decene -- 2--methyl tricyclo [-- 4. -- 3.0.12, 5]--3--decene, and 5--methyl tricyclo [-- 4. -- 3.0.12 and 5]--3--decene -- which tricyclo [-- 4. -- 3.0.12 and 5]--3--decene derivative; tricyclo [-- 4. -- 4.0.12 and 5]--3--undecene -- 10--methyl tricyclo [4. 4.0.12, 5]--3--undecene, which tricyclo [-- 4. -- 4.0.12 and 5]--3--undecene derivative; PENTA cyclo [-- 6. -- 5. -- 1.13, 6.02, 7.09, and 13]--4--pentadecene -- 1 and 3--dimethyl PENTA cyclo [6. 5.1.13, 6.02, 7.09, 13]--4--pentadecene, 1 and 6--dimethyl PENTA cyclo [6. 5.1.13, 6.02, 7.09, 13]--4--pentadecene, 14 and 15--dimethyl PENTA cyclo [6. 5.1.13, 6.02, 7.09, 13]--4--pentadecene, which PENTA cyclo [-- 6. -- 5.1. -- 13, 6.02, 7.09, and 13]--4--pentadecene derivative; PENTA cyclo [-- 6. -- 5.1. -- 13, 6.02, 7.09, 13]--4, and 10--PENTA deca diene -- which diene compound; -- PENTA cyclo [-- 7. -- 4. -- 0.12, 5.19, 12.08, and 13]--3--pentadecene -- Methylation PENTA cyclo [7. 4.0.12, 5.19, 12.08, 13]--3--pentadecene, --3--pentadecene derivative; heptacyclo (8.7.0.13, 6.110 and 17.112, 15.02, and [7.011, 16])--4--ray KOSEN which PENTA cyclo [-- 7. -- 4.0.12, 5.19, 12.08, and 13] -- 8.7.0.13, 6.110 and 17.112, 15.02, and dimethyl permutation heptacyclo [7.011, 16]--4--ray KOSEN, Which 8.7.0.13, 6.110 and 17.112, 15.02, and heptacyclo [7.011, 16]--4--ray KOSEN derivative; nonacyclo [10. 9.1.14, 7.113 and 20.115, 18.03, 8.02, and 10.012 and 21. 014, 19]--5--pen TAKOSEN, 10.9.1.14, 7.113 and 20.115, 18.03, 8.02, and trimethyl permutation nonacyclo [10.012, 21.014, 19]--5--pen TAKOSEN, Which 10.9.1.14, 7.113 and 20.115, 18.03, 8.02, and nonacyclo [10.012, 21.014, 19]--5--pen TAKOSEN derivative; PENTA cyclo [8. 4.0.12, 5.19, 12.08, 13]--3--hexa decene, 11--methyl PENTA cyclo [8. 4.0.12, 5.19, 12.08, 13]--3--hexa decene, 11--ethyl--PENTA cyclo [8. 4.0.12, 5.19, 12.08, 13]--3--hexa decene, 10 and 11--dimethyl--PENTA cyclo [8. 4.0.12, 5.19, 12.08, 13]--5--hexa decene, HENEIKOSEN which PENTA cyclo [-- 8. -- 4.0.12,

5.19, 12.08, and 13] — 8.8.0.14, 7.111 and 18.113, 16.03, and —3-hexa decene derivative; heptacyclo [8.012, 17]-5—8.8.0.14, 7.111 and 18.113, 16.03, 15-methyl-heptacyclo [8.012, 17]-5-HENEIKOSEN, 8.8.0.14, 7.111 and 18.113, 16.03, TORIMECHIRU-heptacyclo [8.012, 17]-5—HENEIKOSEN, Which 8.8.0.14, 7.111 and 18.113, 16.03, and heptacyclo [8.012, 17]-5—HENEIKOSEN derivative; nonacyclo [10. 10.1.15, 8.114 and 21.116, 19.02, 11.04, and 9.013 and 22. 015, 20]-6-hexa KOSEN, Which 10.10.1.15, 8.114 and 21.116, 19.02, 11.04, and nonacyclo [9.013, 22.015, 20]-6-hexa KOSEN derivative; PENTA cyclo [6. 5.1.13, 6.02, 7.09, 13]-4, 11-PENTA deca diene, Methylation PENTA cyclo [6. 5.1.13, 6.02, 7.09, 13]-4, 11-PENTA deca diene, Methylation PENTA cyclo [6. 5.1.13, 6.02, 7.09, 13]-4, 11-PENTA deca diene, Methylation PENTA cyclo [6. 5.1.13, 6.02, 7.09, 13]-4, 11-PENTA deca diene, Trimethyl permutation PENTA cyclo [4. 7.0.12, 5.08, 13.19, 12]-3-pentadecene, PENTA cyclo [4. 7.0.12, 5.08, 13.19, 12]-3, 10-PENTA deca diene, Methylation PENTA cyclo [4. 7.0.12, 5.08, 13.19, 12]-3, 10-PENTA deca diene, Methylation PENTA cyclo [4. 7.0.12, 5.08, 13.19, 12]-3, 10-PENTA deca diene, methylation PENTA cyclo [— 4. — 7.0. — 12, 5.08, 13.19, 12]-3, 10-PENTA deca diene, and methylation heptacyclo [— 7.8.0.13 and 6. — 02 and 7.1 10, 17.011, 16.112, 15]-4-ray KOSEN, 7.8.0.13, 6.02, and trimethyl permutation heptacyclo [7.110, 17.011, 16.112, 15]-4-ray KOSEN, 7.8.0.13, 6.02, and tetramethyl permutation heptacyclo [7.110, 17.011, 16.112, 15]-4-ray KOSEN. (Moreover, the monomer of the polycyclic structure which is the polymer of a cyclopentadiene as other examples, and its derivative and substitution product, for example, tricyclo [4., A 3.0.12, 5]-3, 7-deca diene (namely, dicyclopentadiene), 2, and 3-dihydrodicyclopentadiene etc. is mentioned.)

[0024] Each sign in said *<annular olefin system monomer expressed with formula (B)>* type (B) corresponds to each sign in a formula (B3). As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom can be mentioned among a formula (B). as a hydrocarbon group — the carbon atomic numbers 1-20 — desirable — 1-10 — more — desirable — the alkyl group of 1-6 — a carbon atomic number — 2-20 — desirable — 2-10 — more — desirable — the alkenyl radical of 2-6 — a carbon atomic number — 2-20 — desirable — 2-10 — more — desirable — the alkynyl group of 2-6 — a carbon atomic number — 2-20 — desirable — 2-10 — more — desirable — the alkylidene radical of 2-6 — the carbon atomic numbers 3-15 — desirable — 3-8 — more — desirable — the cycloalkyl radical of 5-6, and the carbon atomic numbers 6-20 — desirable — 6-16 — the aromatic hydrocarbon radical

of 6-10 etc. can be mentioned more preferably. as the hydrocarbon group which the polar group permuted -- the carbon atomic numbers 1-20 -- desirable -- 1-10 -- the alkyl halide radical of 1-6 can be mentioned more preferably. As an annular olefin system monomer expressed with a formula (B), the well-known monomer indicated by JP,5-97719,A, JP,7-41550,A, JP,8-72210,A, etc. can be used, for example.

[0025] In the annular olefin system monomer expressed with a formula (B), the example of the monomer which has an aromatic substitution radical is as follows. 5-phenyl-bicyclo [2.2.1] hept-2-en () Namely, 5-phenyl-2-norbornene, 5-methyl-5-phenyl-bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-benzyl-bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-tolyl-bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 -(ethyl phenyl)- Bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 -(isopropyl phenyl)- Bicyclo [2, 2, 1] hept-2-en, 8-phenyl-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-methyl-8-phenyl-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-benzyl-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-tolyl-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-(ethyl phenyl)-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-(isopropyl phenyl)-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8 and 9-diphenyl-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-(biphenyl)-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-(beta-naphthyl)-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-(alpha-naphthyl)-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-(anthracenyl)-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 11-phenyl-hexa cyclo [6. 6.1.13, 6.02, 7.09, 14]-4 heptadecene, 6 -(alpha-naphthyl)- Bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, 5 -(anthracenyl)- Bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, 5 -(biphenyl)- A bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, 5 -(beta-naphthyl)- A bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, 5, a 6-diphenyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, 9 -(2-norbornene-5-IRU)- Carbazole.

[0026] In the annular olefin system monomer expressed with a formula (B), the example of the monomer which has a norbornene ring structure and an aromatic series ring structure in polycyclic object structure is as follows.

1, the 4-methano -1, 4, 4a, 4b, 5, 8 and 8a, and 9a-octahydro fluorenes; 1, 4-methano - 1, 4, 4a, a 9a-tetrahydro fluorene, 1, 4-methano-8-methyl - 1, 4, 4a, a 9a-tetrahydro fluorene, 1, 4-methano-8-chloro - 1, 4, 4a, a 9a-tetrahydro fluorene, 1, such as 1, 4-methano-8-BUROMO - 1, 4 and 4a, and a 9a-tetrahydro fluorene, the 4-methano -1, 4 and 4a, 9a-tetrahydro fluorenes; 1, the 4-methano -1, 4 and 4a, and 9a-tetrahydro dibenzofurans; 1, 4-methano - 1, 4, 4a, A 9a-tetrahydro carbazole, 1, such as 1, the 4-methano-9-phenyl -1, 4 and 4a, and a 9a-

tetrahydro carbazole, the 4-methano -1, 4 and 4a, and 9a-tetrahydro carbazoles; 1, 4-methano - 1, such as a 1, 4,a [ 4 ], 5, 10, and 10a-hexahydro anthracene, 4-methano -1, 4,a [ 4 ], 5, 10, 10a-hexahydro anthracene;7, 10-methano-6b, 7 and 10, and 10a-tetrahydro fluoran Musci; The compound which added the cyclopentadiene to the cyclopentadiene-acenaphthylene addition product further, 11, 12-benzo-PENTA cyclo [6, 5, 1 and 13, 6.02, 7.09, 13]-4-pentadecene, 11, 12-benzo-PENTA cyclo [6, 6, 1 and 13, 6.02, 7.09, 14]-4-hexa decene, 14 and 15-benzo-heptacyclo [-- 8.7.0.12 and 9. -- 14, 7.111, and 17. -- 03, 8.012, 16]-5-ray KOSEN, and a cyclopentadiene-acenaphthylene addition product.

[0027] (3) a polymerization method — the annular olefin system monomer of these is independent, respectively, or can be used combining two or more sorts. the ring content norbornene system monomer which is expressed with a formula (B) in the case of a ring breakage copolymer — although chosen suitably, corresponding to the purpose of use comparatively (the amount of association) — usually — it is 50 % of the weight or more more preferably 30% of the weight or more 10% of the weight or more. The dispersibility of various compounding agents is improved by altitude by including a ring content norbornene system monomeric unit. The ring-opening-polymerization object or ring breakage copolymer of the annular olefin system monomer (norbornene system monomer) expressed with a formula (A) and/or (B) can be obtained with a well-known polymerization method.

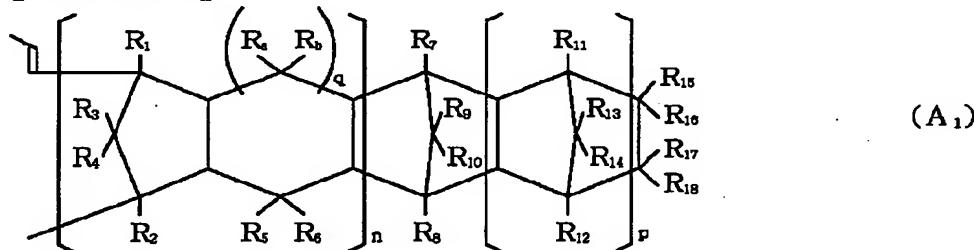
[0028] The catalyst which consists of the metaled halogenide or acetylacetone compound chosen from catalyst; which consists of the halogenide of the metal chosen from a ruthenium, a rhodium, palladium, an osmium, iridium, platinum, etc., a nitrate or an acetylacetone compound, and a reducing agent as a ring-opening-polymerization catalyst or titanium, vanadium, a zirconium, a tungsten, and molybdenum, and an organoaluminium compound can be used. The third component can be added to the above-mentioned catalyst system, and polymerization activity and the selectivity of ring opening polymerization can be raised to it. As an example, molecular oxygen, alcohol, the ether, a peroxide, a carboxylic acid, an acid anhydride, an acid chloride, ester, a ketone, a nitrogen-containing compound, a sulphur-containing compound, a halogen-containing compound, molecule-like iodine, other Lewis acid, etc. are mentioned. As a nitrogen-containing compound, aliphatic series or an aromatic series tertiary amine is desirable, and triethylamine, dimethylaniline, tree n butylamine, a pyridine, the alpha-

picoline, etc. are mentioned as an example.

[0029] Although it is possible even if a solvent is not used for a ring breakage (\*\*) polymerization, it can be carried out also in an inactive organic solvent. As a solvent, halogenated hydrocarbon, such as alicycle group hydrocarbons, such as aliphatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, and a xylene, n pentane, a hexane, and a heptane, and a cyclohexane, styrene dichloride, dichloroethane, dichloro ethylene, tetrachloroethane, chlorobenzene, dichlorobenzene, and trichlorobenzene, etc. is mentioned, for example. -30 degrees C - 80 degrees C of polymerization temperature are -50 degrees C - 100 degrees C usually -20 degrees C - 60 degrees C more preferably, and 0-50kg/cm<sup>2</sup> of polymerization pressure force is usually 0-20kg/cm<sup>2</sup> preferably. The ring-opening-polymerization object of an annular olefin system monomer expressed with a formula (A) is a polymer containing the repeat unit expressed with a bottom type (A1).

[0030]

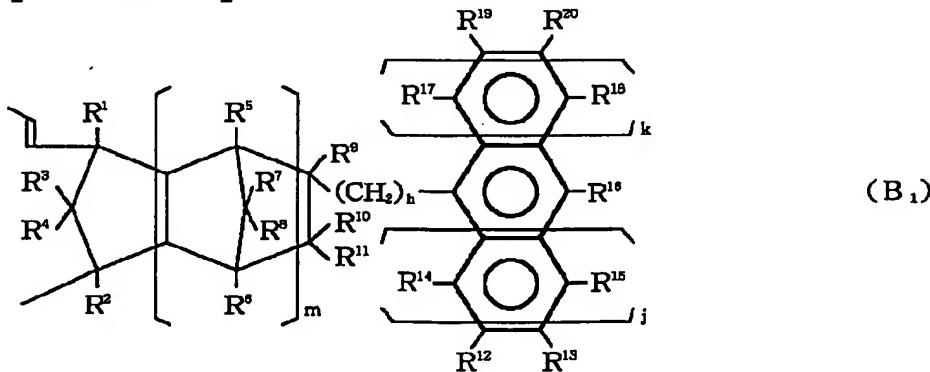
[Formula 9]



The semantics of each sign is the same in a formula (A) among [type. ] The ring-opening-polymerization object of an annular olefin system monomer expressed with a formula (B) is a polymer containing the repeat unit expressed with a bottom type (B1).

[0031]

[Formula 10]



The semantics of each sign is the same in a formula (B) among [type. ] A ring breakage copolymer is a copolymer containing the repeat unit

expressed in (B1) as a formula (A1).

[0032] (4) Although it is a non-hydrogenation object containing said formula (A1) and/or (B1) the repeat unit expressed and the carbon-carbon double bond of a principal chain remains, as for a hydrogenation annular olefin system polymer (i), it is desirable to hydrogenate the carbon-carbon double bond of a principal chain at least from viewpoints, such as thermal resistance and weatherability. A hydrogenation object can obtain a ring breakage (\*\*) polymer according to a conventional method by the approach of hydrogenating by hydrogen under existence of catalysts for hydrogenation. As catalysts for hydrogenation, the combination of the catalyst which consists of combination of a transition-metals compound and alkyl metallic compounds, for example, cobaltous acetate/triethylaluminum, nickel acetylacetonato / triisobutylaluminum, titanocene dichloride / n-butyl lithium, zirconocene dichloride / sec-butyl lithium, tetrabutoxy titanate / dimethyl magnesium, etc., etc. is mentioned.

[0033] A hydrogenation reaction is usually carried out in an inactive organic solvent. Since it excels in the solubility of the hydrogenation object to generate as an organic solvent, a hydrocarbon system solvent is desirable and a cyclic-hydrocarbon system solvent is more desirable. As such a hydrocarbon system solvent, ether [, such as alicycle group hydrocarbon; tetrahydrofurans such as aliphatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon; n pentane, such as benzene and toluene, and a hexane, a cyclohexane, and a decalin, and ethylene glycol wood ether, ]; etc. is mentioned, and these two or more sorts can also be mixed and used. Usually, what is necessary is for it to be the same as a polymerization reaction solvent, and to be good, to add catalysts for hydrogenation to polymerization reaction mixture as it is, and just to make it react to it.

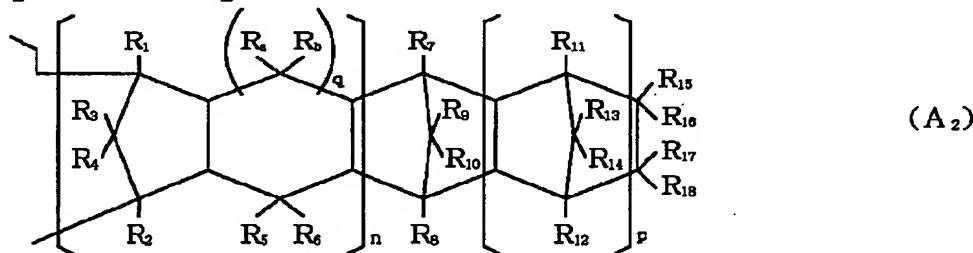
[0034] the annular olefin system polymer (i) of this invention has high weatherability and photodegradation-proof nature -- desirable -- therefore, the unsaturated bond in the principal chain structure of a ring breakage (\*\*) polymer -- being saturated is usually preferably desirable [ 99% or more ] more preferably 98% or more 95% or more. When an unsaturated bond non-conjugate [, such as an alkylidene radical, ] is in a side chain, hydrogenation is carried out to coincidence at the time of the hydrogenation of the unsaturated bond of a principal chain. When it is the ring breakage (\*\*) polymer with which a ring exists in a side chain, ring structure is usually desirable 20% or more, and remaining 100% of most preferably is preferably desirable 40% or more 30% or more. The

unsaturated bond in principal chain structure and the unsaturated bond in ring structure can be distinguished by analysis by  $^1\text{H-NMR}$ , and can be recognized.

[0035] -20 degrees C - 120 degrees C, it is 20-80 degrees C in temperature more preferably, and it is preferably desirable 0.5-30kg/cm<sup>2</sup>, in order to mainly hydrogenate the unsaturated bond in principal chain structure preferably to perform a hydrogenation reaction by the 1-20kg/cm<sup>2</sup> hydrogen pressure force more preferably 0.1-50kg/cm<sup>2</sup> 0-100 degrees C. Hydrogenation temperature is made into an about 150-250-degree C elevated temperature in order to hydrogenate a ring. The hydrogenation object of the ring-opening-polymerization object of an annular olefin system monomer expressed with a formula (A) is a polymer containing the repeat unit expressed with the bottom type (A<sub>2</sub>) to which hydrogenation of the unsaturated bond of a principal chain was carried out.

[0036]

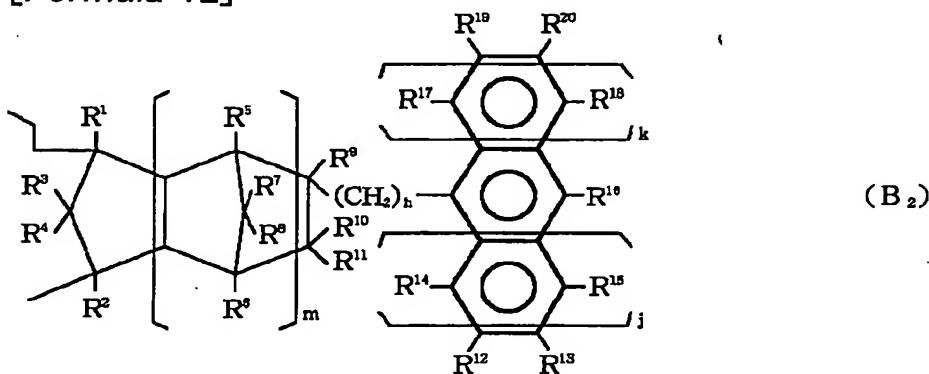
[Formula 11]



The semantics of each sign is the same in a formula (A) among [type. ] The hydrogenation object of the ring-opening-polymerization object of an annular olefin system monomer expressed with a formula (B) is a polymer containing the repeat unit expressed with the bottom type (B-2) to which hydrogenation of the unsaturated bond of a principal chain was carried out.

[0037]

[Formula 12]



The semantics of each sign is the same in a formula (B) among [type.] The hydrogenation object of a ring breakage copolymer is a copolymer containing the repeat unit expressed in (B-2) as a formula (A2). However, it is the hydrogenation object of these ring breakage (\*\*) polymers, and, as for what has a small rate of hydrogenation, the formula (A1) and/or (B1) the double bond of a side chain expressed remain. On the other hand, when hydrogenation of a part of ring of a side chain is carried out, in the repeat unit expressed with a formula (B-2), hydrogenation of a part of ring was carried out, and it is saturated.

[0038] Cross-linking polymer constituent (1) annular olefin system polymer (ii)

The cross-linking polymer constituent of this invention is a resin constituent which contains an annular olefin system polymer (ii) and a cross linking agent as an indispensable component. In addition to said annular olefin system polymer (i), with the annular olefin system polymer (ii) said here, the addition polymer of an annular olefin system monomer and a vinyl compound is also included. Therefore, an annular olefin system polymer (ii) is a polymer chosen from the addition copolymer of the ring breakage (\*\*) polymer of at least a kind of annular olefin system monomer chosen from the group which consists of an annular olefin system monomer expressed with said formula (A) and (B), its hydrogenation object, and a this annular olefin system monomer and a vinyl compound. These polymers are independent, respectively or can be used combining two or more sorts.

[0039] The number average molecular weight (Mn) and molecular weight distribution of an annular olefin system polymer (ii) are the same as that of said annular olefin system polymer (i). namely, the polystyrene conversion measured by GPC to which the number average molecular weight (Mn) of an annular olefin system polymer (ii) uses toluene as a solvent -- within the limits of 500-20,000 -- it is -- desirable -- 1,000-15,000 -- more -- desirable -- 2,000-10,000 -- it is within the limits of 3,000-9,000 most preferably. By being in a specific low-molecular-weight field in this way, an annular olefin system polymer (ii) can consider as a high-concentration solution, can raise the productivity in a desiccation process, and can also raise the impregnating ability to a reinforcement base material, and the homogeneity dispersibility of various compounding agents. If this number average molecular weight is too small, the mechanical strength at the time of considering as mold goods will fall. Moreover, since a mechanical strength is raised, it is [ four or less / three or less ] usually preferably desirable [ molecular

weight distribution / the ratio (Mw/Mn) of the weight average molecular weight (Mw) of polystyrene conversion and number average molecular weight (Mn) which were measured by GPC which uses toluene as a solvent ], when it is two or less more preferably, although especially the molecular weight distribution of an annular olefin system polymer (ii) are not limited.

[0040] The aforementioned addition polymer can be obtained by carrying out the addition polymerization of a kind of annular olefin [ at least ] system monomer chosen from the group which consists of an annular olefin system monomer expressed with said formula (A) and (B), and the vinyl compound. As a vinyl compound, for example Ethylene, a propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, a 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, a 4-methyl-1-hexene, 4 and 4-dimethyl-1-hexene, 4, and 4-dimethyl-1-pentene, A 4-ethyl-1-hexene, a 3-ethyl-1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, 1-tetra-decene, 1-hexa decene, The ethylene or the alpha olefins of carbon numbers 2-20, such as 1-octadecene and 1-ray KOSEN; Cyclobutene, Cyclopentene, a cyclohexene, 3, 4-dimethyl cyclopentene, 3-methyl cyclohexene, a 2-(2-methylbutyl)-1-cyclohexene, Cycloolefins, such as a cyclooctane, a [ 3 ], 5 and 6, 7a-tetrahydro-4, and 7-methano-1H-indene; 1, 4-hexadiene, The 4-methyl -1, 4-hexadiene, the 5-methyl -1, 4-hexadiene, Nonconjugated diene, such as 1 and 7-OKUTA diene; aromatic series vinyl compound [, such as styrene, alpha methyl styrene, o-methyl styrene, p-methyl styrene, 1, 3-dimethyl styrene, and vinyl naphthalene, ]; etc. is mentioned. These vinyl compounds are independent, respectively, or can be used combining two or more sorts.

[0041] In order to manufacture the addition copolymer of an annular olefin system monomer and a vinyl compound, a well-known approach can be adopted, for example, the approach of carrying out copolymerization of the monomer component under existence of a solvent or a vanadium compound and an organoaluminium compound meltable to a norbornene system monomer, and the catalyst that consists of a halogen content organoaluminium compound preferably under the conditions in which it is among a hydrocarbon solvent or a solvent does not exist can be mentioned. As a hydrocarbon catalyst, aromatic hydrocarbon, such as alicycle group hydrocarbon; benzene, such as aliphatic hydrocarbon; cyclohexanes, such as a hexane, a heptane, an octane, and kerosene, and a methylcyclohexane, toluene, and a xylene, etc. is mentioned.

[0042] -30 degrees C - 80 degrees C of polymerization temperature are

-50 degrees C – 100 degrees C usually -20 degrees C – 60 degrees C more preferably, and 0–50kg/cm<sup>2</sup> of polymerization pressure force is usually 0–20kg/cm<sup>2</sup> preferably. An annular olefin system polymer (ii) may be denatured by the well-known approach using an organic silicon compound, a partial saturation epoxy monomer, etc. with the radical in which alpha, beta-unsaturated carboxylic acid, its derivative, a styrene system hydrocarbon, an olefin system unsaturated bond, and hydrolysis are possible by JP,3-95235,A etc. As a modifier, derivatives, such as alkyl ester of unsaturated carboxylic acid, such as a maleic anhydride, these acid anhydrides, or unsaturated carboxylic acid, are desirable.

[0043] (2) Bridge formation of the cross-linking polymer constituent of cross linking agent this invention does not have especially a limit, for example, it can carry out using heat, light, a radiation, etc., and the class of cross linking agent is suitably chosen by those means. If said annular olefin system polymer (ii) is used, dispersibility will become good also to various cross linking agents. A bridge formation assistant, thermosetting resin, a flame retarder, other compounding agents, a solvent, etc. can be blended with the cross-linking polymer constituent of this invention by request in addition to a cross linking agent. Especially as a cross linking agent, although not limited, generally organic peroxide is used.

[0044] As organic peroxide, for example Methyl-ethyl-ketone peroxide, Ketone peroxide, such as cyclohexa NOMPA-oxide; The 1 and 1-screws (tert-butyl peroxide) 3 and 3, a 5-trimethyl cyclohexane, Peroxy ketal; t-butyl hydro peroxide, such as 2 and 2-screw (tert-butyl peroxide) butane, Hydro peroxide, such as 2, 5-dimethyl hexane -2, and 5-dihydro peroxide; JIKUMIRU peroxide, Dialkyl peroxide, such as 2, 5-dimethyl -2, 5-di-tert-butyl peroxide hexyne -3, alpha, and alpha'-screw (tert-butyl peroxide-m-isopropyl) benzene : Octanoyl peroxide, Diacyl peroxide, such as isobutyryl peroxide; peroxy ester; such as peroxy dicarbonate, is mentioned. It is good for dialkyl peroxide to be desirable and to change the class of alkyl group with molding temperature from the engine performance of the resin after hardening, also in these.

[0045] Moreover, the photoinitiator cross linking reagent which generates a radical by light can be used as a cross linking agent. As a photoinitiator cross linking reagent, for example Benzoin alkyl ether system compound; benzophenones, such as benzoin ethyl ether and benzoin isobutyl ether, Benzophenone system compounds, such as a methyl orthochromatic benzoyl benzoate, 4, and 4'-dichloro benzophenone; Dibenzyl, Benzyl system compounds, such as benzyl methyl ketal; 2 and 2-diethoxy acetophenone, 2-hydroxy-2-

methylpropiohenone, 4-isopropyl-2-hydroxy-2-methylpropiohenone, 1 and 1-dichloro acetophenone, 2, and 2-diethoxy acetophenone, Acetophenone system compound; 2-chloro thioxan tons, such as the 4'-phenoxy-2 and 2-dichloro acetophenone, Thioxan ton system compound; 2-ethyl anthraquinone, such as 2-methylthio xanthone and 2-isopropyl thioxan ton, Anthraquinone system compound; 2-hydroxy-2-methylpropiohenone, such as 2-chloro anthraquinone and a naphthoquinone, Propiophenone system compounds, such as 4'-dodecyl-2-hydroxy-2-methylpropiohenone; photoinitiator cross linking reagents, such as organic-acid metal salt [, such as octenate cobalt naphthenic-acid cobalt, octenate manganese, and manganese naphthenate, ]; can be mentioned.

[0046] These cross linking agents are independent, respectively, or can be used combining two or more sorts. the loadings of a cross linking agent -- the annular olefin system polymer (ii) 100 weight section -- receiving -- usually -- 0.001 - 30 weight section -- desirable -- 0.001 - 15 weight section -- more -- desirable -- 0.1 - 10 weight section -- it is the range of 0.5 - 5 weight section most preferably. When the loadings of a cross linking agent are in this range, properties, such as cross-linking and the electrical property of a bridge formation object, chemical resistance, and a water resisting property, balance highly, and are suitable.

[0047] (3) In bridge formation assistant this invention, by using a bridge formation assistant, since cross-linking and the dispersibility of a compounding agent can be raised further, it is suitable. Although especially the bridge formation assistant used by this invention is not limited, it is easy to be well-known [ an assistant ] at JP,62-34924,A etc. For example, maleimide system bridge formation assistants, such as oxime nitroso \*\*\*\*\* assistant; N, such as quinonedioxime, benzoquinone dioxime, and p-nitrosophenol, and N-m-phenylene bismaleimide; Diallyl phthalate, Allyl compound system bridge formation assistants, such as a triaryl SHIANU rate and triallyl isocyanurate; Ethylene glycol dimethacrylate, Methacrylate system bridge formation assistants, such as trimethylolpropanetrimethacrylate; vinyl system bridge formation assistant [, such as vinyltoluene, ethyl vinylbenzene, and a divinylbenzene, ]; etc. is illustrated. Also in these, an allyl compound system bridge formation assistant and a methacrylate system bridge formation assistant are [ that it is easy to distribute homogeneity ] desirable. although the addition of a bridge formation assistant is suitably chosen by the class of cross linking agent -- the cross linking agent 1

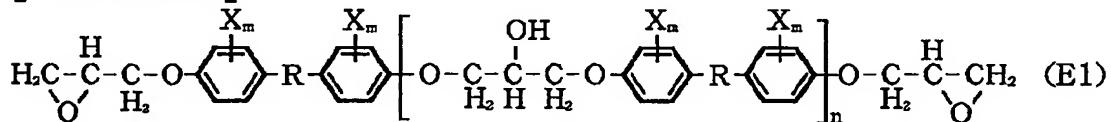
weight section -- receiving -- usually -- 0.1 – 10 weight section -- it is 0.2 – 5 weight section preferably. If too few, bridge formation cannot take place easily, and conversely, if the addition of a bridge formation assistant has too many additions, a possibility that the electrical property of the resin which constructed the bridge, a water resisting property, moisture resistance, etc. may fall will produce it.

[0048] (4) In the cross-linking polymer constituent of thermosetting resin this invention, if thermosetting resin, such as an epoxy resin, is added, altitude improves and the bond strength of a layered product is suitable. As thermosetting resin, there is especially no limit, and what is generally used is used, for example, an epoxy resin, a urea-resin, melanin resin, phenol resin, the poly amino bismaleimide resin, denaturation imide resin, bismaleimide triazine resin, an unsaturated polyester resin, etc. are mentioned. Also in these, an epoxy resin is desirable.

[0049] Thermosetting resin usually consists of a low-molecular-weight raw material and a curing agent. For example, in the case of an epoxy resin, it consists of an epoxy compound and various curing agents. If it is the compound which has an epoxy group in a molecule as an epoxy compound, there is especially no limit and it can mention the compound used as epoxy resins, such as a bisphenol mold, a novolak mold, an alicyclic mold, a heterocycle mold, a glycerol mold, and a dicyclopentadiene mold. Also in these, the halogenation bisphenol mold epoxy compound shown in a formula (E1) is desirable.

[0050]

[Formula 13]

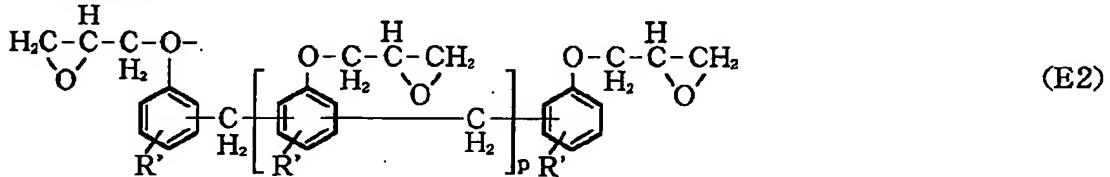


(X is a halogen atom among a formula, R is the hydrocarbon group of bivalence, m is 1–3, and n is 0 or one or more integers.)

In the epoxy compound of a formula (E1), n is 0 substantially, all m is 2 and that whose R is an isopropylidene radical is [ the halogen atom X is a bromine atom and ] desirable. Moreover, the novolak mold epoxy compound shown in a formula (E2) is used preferably.

[0051]

[Formula 14]

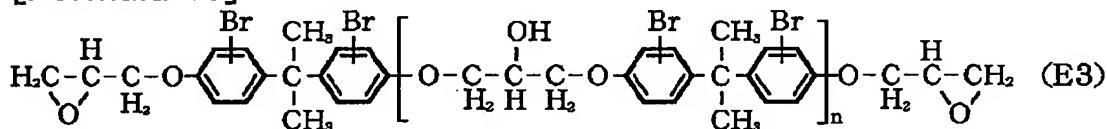


(R' is the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon atomic numbers 1–20 among a formula, and p is 0 or one or more integers.)

In the epoxy compound of a formula (E2), the average values of p are 0–5, and that whose R' is a hydrogen atom or a methyl group is desirable. These epoxy compounds are independent, respectively, or can be used combining two or more sorts. When thinking fire retardancy as important, the bisphenol mold epoxy compound of a formula (E1) is desirable, and when thermal resistance and chemical resistance want to improve, the novolak mold epoxy compound of a formula (E2) is desirable. As an example of the epoxy compound of a formula (E1), the compound expressed with a formula (E3) can be mentioned.

[0052]

[Formula 15]



As a halogenation bisphenol mold epoxy compound expressed with a formula (E3), a thing, 50% of the weight of a thing, etc. whose Br content is 20 % of the weight are marketed, for example. As a curing agent of an epoxy resin, well-known things, such as an amine system compound, an imidazole system compound, a nitrogen-containing heterocyclic compound like diazabicycloundecen, an organic phosphine, an organic boron complex, a quaternary ammonium compound, and quaternary phosphonium, can be used, for example. the addition of thermosetting resin — the annular olefin system polymer (ii) 100 weight section — receiving — usually — the 3 – 150 weight section — desirable — the 10 – 140 weight section — it is the 15 – 120 weight section especially preferably.

[0053] (5) As a flame-retardant flame retarder, although there is especially no constraint, what does not denaturalize [ does not decompose and ] and deteriorate by the cross linking agent is desirable. Although the various flame retarders of a chlorine system and a bromine system are usable as a halogen series flame retardant From fields, such as effect of the flameproofing effectiveness, the thermal resistance at the time of shaping, the dispersibility to resin, and the physical properties on resin Hexabromobenzene, penta-bromoethyl benzene, hexabromobiphenyl, Deca BUROMO diphenyl, hexa BUROMO diphenyloxide, OKUTABUROMO diphenyloxide, deca BUROMO

diphenyloxide, pen TABUROMO cyclohexane, tetrabromobisphenol A, and its derivative [ -- for example A tetrabromobisphenol A-screw (hydroxy ethyl ether), A tetrabromobisphenol A-screw (2, 3-dibromopropyl ether), ], the tetrabromo bisphenol S, and derivative [, such as a tetrabromobisphenol A-screw (BUROMO ethyl ether) and a tetrabromobisphenol A-screw (allyl compound ether), ] [ -- for example ], tetrabromo phthalic anhydride, and its derivative [ -- for example, [, such as a tetrabromo bisphenol S-screw (hydroxy ethyl ether) and a tetrabromo bisphenol S-screw (2, 3-dibromopropyl ether), ] ], such as a tetrabromo phthalimide and an ethylene bis-tetrabromo phthalimide, An ethylene screw (5, 6-dibromo norbornene -2, 3-dicarboxyimide), Tris -(2, 3-dibromopropyl -1)- Isocyanurate, the addition product of the Diels-Alder reaction of hexachlorocyclopentadiene, TORIBUROMO phenyl glycidyl ether, TORIBUROMO phenyl acrylate, Ethylene Bisto RIBUROMO phenyl ether, the ethylene bis-pentabromophenyl ether, Tetra-DEKABUROMOJI phenoxy benzene, bromination polystyrene, bromination polyphenylene oxide, It is desirable to use a bromination epoxy resin, a bromination polycarbonate, poly PENTABUROMO benzyl acrylate, OKUTABUROMO naphthalene, a hexa BUROMO cyclo dodecane, a screw (TORIBUROMO phenyl) fumaric amide, N-methyl hexa BUROMO diphenylamine, etc. Especially about a desirable flame retarder, a chemical formula is held and explained also in the flame retarder used by this invention. A compound as shown in the following formulas can be mentioned as a desirable thing as a flame retarder which cannot receive decomposition, denaturation, and deterioration easily due to organic peroxide in the homogeneity dispersibility and the crosslinking reaction process to a resin constituent.

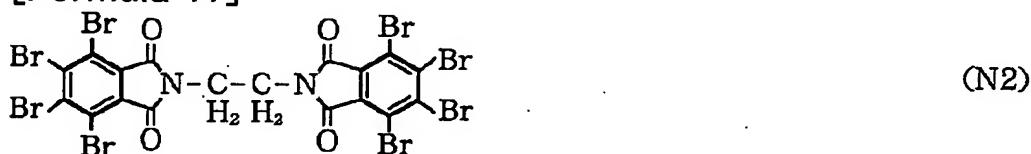
[0054]

[Formula 16]



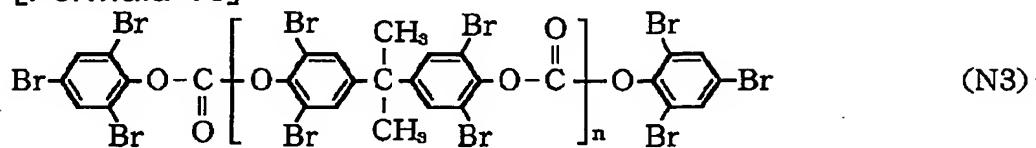
[0055]

[Formula 17]



[0056]

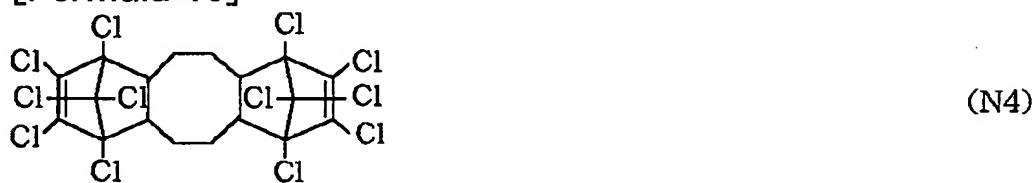
[Formula 18]



(n is 0 or one or more integers among a formula.)

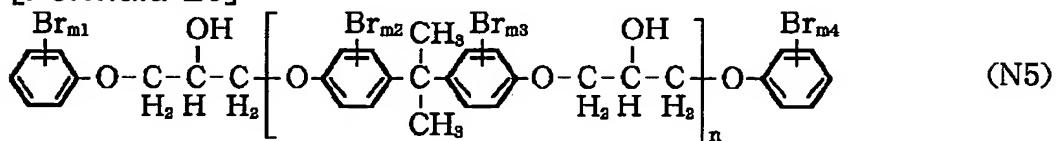
[0057]

[Formula 19]



[0058]

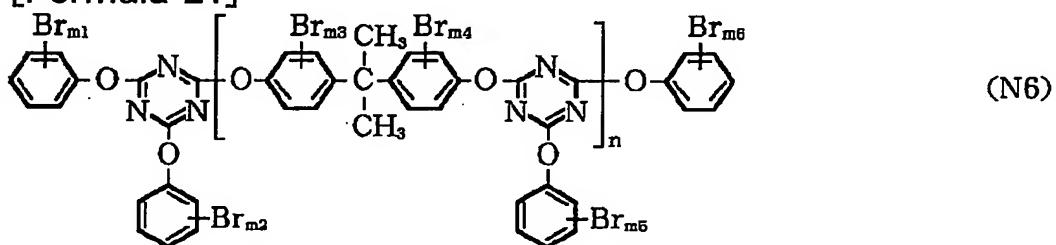
### [Formula 20]



(n is 0 or one or more integers among a formula, and m1-m4 are one or more integers.)  $1 \leq m1 \leq 5$  and  $1 \leq m \leq 2 \leq 4$ ,  $1 \leq m3 \leq 4$ , and  $1 \leq m4 \leq 5$  — desirable —  $2 \leq m1 \leq 4$  and  $5 \leq m \leq 2 \leq 3$ ,  $2 \leq m3 \leq 3$ , and  $2 \leq m4 \leq 4$  — especially — desirable —  $m1=3$  and  $m=2$ ,  $m3=2$ , and  $m4=3$ .

[0059]

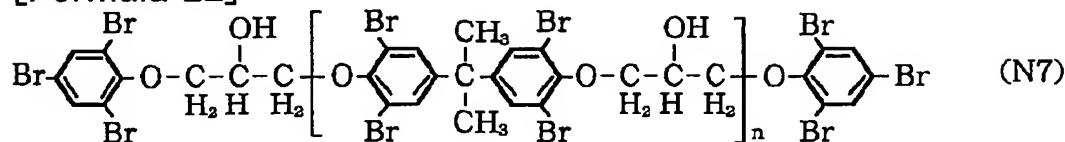
### [Formula 21]



(n is 0 or one or more integers among a formula, and m1–m6 are one or more integers.)  $1 \leq m \leq 5$ ,  $1 \leq m_2 \leq 5$ ,  $1 \leq m_3 \leq 4$ , and  $1 \leq m \leq 4$ ,  $1 \leq m_5 \leq 5$ , and  $1 \leq m_6 \leq 5$  — desirable —  $2 \leq m_1 \leq 4$  — two  $\leq m_2 \leq 4$ ,  $2 \leq m_3 \leq 3$ , and  $2 \leq m \leq 4 \leq 3$ ,  $2 \leq m_5 \leq 3$ , and  $2 \leq m_6 \leq 4$  — especially — desirable —  $m = 3$ ,  $m_2=2$ ,  $m_3=2$ , and  $m = 4 = 2$ ,  $m_5=3$ , and  $m_6=3$

〔0060〕

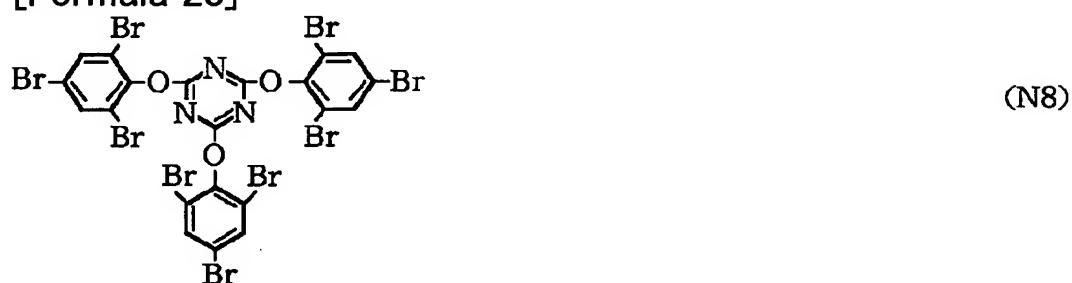
## [Formula 22]



(It is the example of a formula N5.)

[0061]

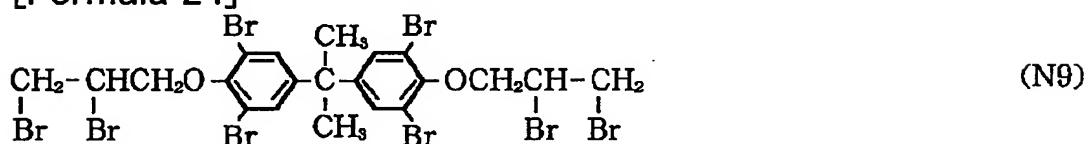
## [Formula 23]



(It is the example of a formula N6.)

[0062]

## [Formula 24]



In addition, the halogenation bisphenol mold epoxy compound in said thermosetting resin is also a kind of a flame retarder. the addition of a flame retarder -- the ring content norbornene system polymer 100 weight section -- receiving -- usually -- the 3 - 150 weight section -- desirable -- the 10 - 140 weight section -- it is the 15 - 120 weight section especially preferably. As a fire-resistant assistant for demonstrating the flameproofing effectiveness of a flame retarder more effectively, antimony system fire retardancy assistants, such as an antimony trioxide, antimony pentoxide, sodium antimonate, and an antimony trichloride, can be used. these fire-resistant assistants -- the flame-retardant 100 weight section -- receiving -- usually -- 1 - 30 weight section -- 2 - 20 weight section comes out comparatively preferably, and it is used.

[0063] (6) Optimum dose addition of the various compounding agents, such as an elastomer, a heat-resistant stabilizer, a weathering stabilizer, an antistatic agent, a slipping agent, an anti blocking agent, an antifogger, lubricant, a color, a pigment, natural oil, synthetic oil, a wax, and an organic or inorganic bulking agent, can be carried out at the resin

constituent of other compounding agent this inventions if needed.

[0064] Specifically For example, natural rubber, polyisoprene rubber, and its hydrogenation object, Polybutadiene rubber and its hydrogenation object, butadiene-isoprene copolymer rubber, and its hydrogenation object, Styrene-butadiene random-copolymer rubber and its hydrogenation object, a styrene-isoprene random copolymer, and its hydrogenation object, Acrylonitrile-butadiene copolymer rubber and its hydrogenation object, styrene-butadiene block-copolymer rubber, and its hydrogenation object, A styrene-isoprene block copolymer and its hydrogenation object, ethylene-propylene copolymer rubber, Ethylene-propylene-nonconjugated diene copolymer rubber, ethylene-butene copolymer rubber, Elastomers, such as propylene-butene copolymer rubber; Tetrakis [methylene-3 (3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] methane, beta-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionic-acid alkyl ester, Phenolic antioxidants, such as a 2 and 2'-oxamide screw [ethyl-3 (3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; Tris nonylphenyl phosphite, The Lynn system stabilizers, such as tris (2, 4-G t-BURIRU phenyl) phosphite and tris (2, 4-G t-buthylphenyl) phosphite; Zinc stearate, Fatty-acid metal salts, such as calcium stearate and 12-hydroxy calcium stearate; Glycerol monostearate, Glycerine monolaurate, glycerol distearate, pentaerythritol monostearate, The antistatic agent of polyhydric-alcohol fatty-acid-ester; composition hydrotalcite; amine systems, such as pentaerythritol distearate and pentaerythritol tristearate; A silane coupling agent, Coupling agent; plasticizers, such as a titanate coupling agent, an aluminate coupling agent, and a zircoaluminate coupling agent; coloring agent [, such as a pigment and a color, ]; etc. can be mentioned.

[0065] As an organic or inorganic bulking agent, for example A silica, diatomaceous earth, an alumina, Titanium oxide, magnesium oxide, pumice powder, pumice balun, basic magnesium carbonate, DOWAMAITO, a calcium sulfate, potassium titanate, a barium sulfate, calcium sulfite, Talc, clay, a mica, asbestos, a glass fiber, a glass flake, A glass bead, a calcium silicate, a montmorillonite, a bentonite, graphite, aluminium powder, a molybdenum sulfide, a boron fiber, silicon carbide fiber, a polyethylene fiber, a polypropylene fiber, polyester fiber, a polyamide fiber, etc. can be illustrated.

[0066] Thermoplastics of a different kind, such as a polycarbonate, polystyrene, a polyphenylene sulfide, polyether imide, polyester, a polyamide, the poly ARI rate, and the poly ape phone, etc. can also be blended in order to adjust a mechanical property. These compounding

agents are independent, respectively, or can be blended combining two or more sorts. Little blending ratio of coal is so desirable that there is, although it can set suitably according to each function and purpose of use.

[0067] (7) In solvent this invention, an annular olefin system polymer (ii) is dissolved in a solvent, the solution for sinking in for prepgs can be prepared, or a sheet (film) can be manufactured by the solution casting method. Thus, when dissolving an annular olefin system polymer (ii) using a solvent, halogenated hydrocarbon, such as alicyclic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as toluene, a xylene, and ethylbenzene, n pentane, a hexane, and a heptane, and a cyclohexane, a chlorobenzene, dichlorobenzene, and trichlorobenzene, etc. can be mentioned. A solvent is used by the ring content norbornene system polymer and the quantitative ratio which is sufficient for dissolving or distributing to homogeneity each component blended if needed.

[0068] In this inventions, such as a Plastic solid, prepg, and a layered product, after fabricating a cross-linking polymer constituent, a bridge is made to construct and a cross-linking Plastic solid is acquired. The temperature which dissolves in a solvent, and fabricates or does not construct a bridge, or a bridge formation rate fuses and fabricates the approach of fabricating a cross-linking polymer constituent at a rate late enough so that aggravation of a moldability may not take place according to bridge formation in the middle of shaping. The cross-linking polymer constituent which dissolved in the solvent is specifically cast, a solvent is removed, and it fabricates in the shape of a sheet (a sheet or film), or a base material is infiltrated and it fabricates.

[0069] (1) After making homogeneity dissolve or distribute a cross-linking polymer constituent and various compounding agents and infiltrating a reinforcement base material subsequently into solvents, such as toluene, a cyclohexane, and a xylene, it is made to dry, and the prepg which is one of the examples of the bridge formation Plastic solid of prepg this invention removes a solvent, and is manufactured. Generally, as for prepg, it is desirable to make it become the thickness of about 50–500 micrometers. The thing like the above can be used as a solvent. Solid content concentration is usually desirable one to 90% of the weight, and five to 85% of the weight, more preferably, the amount of the solvent used is adjusted ten to 80% of the weight so that it may become 20 – 80% of the weight most preferably.

[0070] As a reinforcement base material, a paper base, glass base

materials (linter paper, kraft paper, etc.) (glass fabrics, a fiberglass mat, glass paper quartz fiber, etc.), and plastic fiber base materials (polyester fiber, aramid fiber, etc.) can be used, for example. Surface treatment of these reinforcement base materials may be carried out by processing agents, such as a silane coupling agent. These reinforcement base materials are independent, respectively, or can be used combining two or more sorts. Although the amount of the norbornene system polymer to a reinforcement base material is suitably chosen according to the purpose of use, it is 10 – 60% of the weight of the range preferably one to 90% of the weight to a reinforcement base material.

[0071] (2) Although especially the method of manufacturing the sheet which is one of the examples of the cross-linking Plastic solid of sheet this invention is not limited, generally the casting method is used. For example, in solvents, such as toluene, a xylene, and a cyclohexane, it dissolves and the cross-linking resin constituent of this invention is distributed so that it may become about 5 – 50 % of the weight of solid content concentration, and it casts or applies on a smooth side, desiccation etc. removes a solvent, it exfoliates from a smooth side, and a sheet is obtained. What is necessary is it being desirable choosing an approach's twisting foaming by rapid desiccation, when desiccation removes a solvent's, for example, raising temperature and making it just fully volatilize a solvent, after volatilizing the extent solvent which is low temperature.

[0072] As a smooth side, a metal plate, a carrier film made of resin, etc. which carried out mirror plane processing can be used. When using the carrier film made of resin, the solvent which it is careful of and is used for the solvent resistance of the material of a carrier film and thermal resistance, and desiccation conditions are decided. Generally the sheet obtained by the casting method has the thickness of 10 micrometers – about 1mm. these sheets construct a bridge -- an interlayer insulation film and a damp proof course -- a characteristic -- it can use as a \*\* film etc. Moreover, it can also use for manufacture of the layered product indicated below.

[0073] (3) Layered products, such as a laminate which is one of the examples of the bridge formation mold goods of layered product this invention, accumulate the above-mentioned prepreg and/or the sheet non-constructed a bridge, carry out heating compression molding, and make them into required thickness by carrying out bridge formation and thermal melting arrival. In using a laminate as the circuit board, the laminating of the conductive layer for wiring which consists of a metallic

foil etc. is carried out, or it forms a circuit by surface etching processing etc. It not only carries out a laminating to the outer surface of the laminate which is a finished product, but the laminating of the conductive layer for wiring may be carried out to the interior of a laminate by the purpose etc. For the curvature prevention at the time of fabricating, such as etching processing, it is desirable to combine and to carry out a laminating to the candidate for vertical. For example, beyond the thermal melting arrival temperature according to the norbornene system resin using the front face of the piled-up prepreg and/or the piled-up sheet, it usually heats at about 150–300 degrees C, about two 30 – 80 kgf/cm is pressurized, bridge formation and thermal melting arrival are carried out between each class, and a laminate is obtained. Other approaches of applying a metal to these insulating layers or base materials are vacuum evaporationo, electroplating, a spatter, an ion mecca, spraying, and a REYA ring. As for the metal generally used, copper, nickel, tin, silver, gold, aluminum, platinum, titanium, zinc, chromium, etc. are mentioned. In the wiring substrate, copper is used most frequently.

[0074] (4) In bridge formation this invention, are independent, or carry out a laminating, heat a cross-linking Plastic solid more than constant temperature, make it construct a bridge, and acquire a bridge formation Plastic solid. Although the temperature which produces crosslinking reaction is decided mainly with the combination of organic peroxide and a bridge formation assistant, it usually constructs a bridge 120 degrees C – 300 degrees C preferably 80–350 degrees C by heating in temperature of 150–250 degrees C more preferably. moreover, making bridge formation time amount into about 4 times of the half-life of organic peroxide — desirable — usually — it is 20 – 60 minutes still more preferably preferably for 10 to 90 minutes for 5 to 120 minutes. When a photoinitiator cross linking reagent is used as a cross linking agent, a bridge can be made to construct by optical exposure. When carrying out the laminating of the cross-linking Plastic solid and constructing a bridge, thermal melting arrival and bridge formation take place between each class, and the bridge formation mold goods of one are obtained.

[0075] (5) As a bridge formation Plastic solid of bridge formation Plastic solid this invention, a laminate, the circuit board, an interlayer insulation film, the film for damp-proof-course shaping, etc. are illustrated. For 0.03% or less and insulation resistance, the dielectric constant in 1015–1017ohm, and 1MHZ and a dielectric dissipation factor are [ water

absorption ] 2.0–2.5, and 0.001–0.0007, respectively, and the bridge formation Plastic solid of this invention is usually excellent in the water resisting property and the electrical property compared with the conventional thermosetting resin production form. On the other hand, thermal resistance is equivalent to the conventional thermosetting resin production type article, and even if it contacts a 260-degree C pewter to the laminate which carried out the laminating of the copper foil for 30 seconds, abnormalities, such as exfoliation of copper foil and generating of blistering, are not accepted. The laminate which is the bridge formation Plastic solid of these things to this invention is desirable also as the circuit board. Moreover, the bridge formation Plastic solid of this invention has the thing excellent in fire retardancy, and the desirable thing which specifically shows the fire retardancy which was superior to V-2 or it in UL-94 specification, and what shows the fire retardancy of V-1 or V-0 is more desirable, and it is desirable. [ of especially the thing that shows the fire retardancy of V-0 ] What is necessary is just to use the cross-linking resin constituent containing the above flame retarders, in order to acquire such a cross-linking Plastic solid.

[0076]

[Example] A synthetic example, an example, and the example of a comparison are given to below, and this invention is concretely explained to it. In addition, the measuring method of physical properties is as follows.

- (1) Glass transfer temperature was measured by the differential scan heating-value method (DSC law).
- (2) Especially, molecular weight was measured as a polystyrene reduced property by the gel permeation chromatography (GPC) which uses toluene as a solvent, as long as there was no notice.
- (3) The rate of hydrogenation of a principal chain and a side chain was measured by 1 H-NMR.
- (4) The copolymerization ratio was measured by 1 H-NMR.
- (5) Fire retardancy was measured according to U.S. UL-94 trial specification.
- (6) The dielectric constant in 1 MHz, a dielectric dissipation factor, and water absorption are JIS. It measured according to C6481.
- (7) After copper foil \*\*\*\*\* reinforcement took out width of face of 20mm, and the test piece of 100mm of \*\* from the resin layered product and put parallel slitting with a width of face of 10mm into the copper-foil face, it lengthened and removed copper foil continuously by the earliness of 50 mm/min in the perpendicular direction to the field with

the tension tester, and showed the minimum value of the stress at that time.

(8) After toluene-proof nature started the layered product which removed copper foil on 25mm square and boiled it for 5 minutes in toluene, it observed change of an appearance by viewing and evaluated it by the following criteria.

O : they are those with change to change nothing and x:appearance in an appearance.

(9) After pewter-proof nature started the layered product which removed copper foil on 25mm square and floated it for 120 seconds during the 260-degree C pewter bath, it observed change of an appearance by viewing and evaluated it by the following criteria.

O : they are those with change to change nothing and x:appearance in an appearance.

(10) The hole with a diameter of 1mm was made in the layered product using the crack-proof nature drill, the cross section was observed, and it judged on the following criteria.

O : -- O: which has a very small crack slightly even if there is no crack or it is -- x:crack with a small crack is accepted clearly.

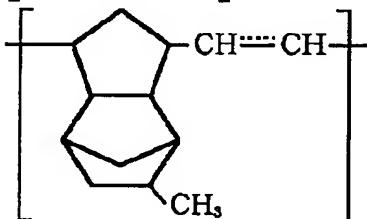
[0077] the 1l. flask permuted with [synthetic example 1] nitrogen -- 8-methyl tetracyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen (it abbreviates to MTD hereafter) 5g, and toluene 120g were added, triisobutylaluminum 0.287mmol and isobutyl alcohol 0.287mmol were added as a polymerization catalyst, and 1-hexene 8.61mmol was added as a regulator. Here, tungsten hexachloride 0.057mmol was added here and it agitated for 5 minutes at 40 degrees C. Then, MTD45g and tungsten hexachloride 0.086mmol were continuously dropped in the system in about 30 minutes, after dropping termination, it agitated for 30 more minutes and the polymerization was ended.

[0078] After having moved this polymerization reaction mixture to the 1l. autoclave, having added toluene 160g, adding what mixed 5.15g of 30-% of the weight toluene solutions of nickel acetylacetonato 0.5g and triisobutylaluminum and carrying out the hydrogen permutation of the inside of a reactor, the temperature up was carried out to 80 degrees C, agitating. It was made to react for 3 hours, filling up the hydrogen which carries out the pressure up of the hydrogen pressure force to 30kg/cm<sup>2</sup> in the place by which temperature was stabilized, and is consumed in a reaction process. Subsequently, after adding 2.5g and agitating 4.2g water and an activated alumina (surface area 320cm<sup>2</sup>/g, pore capacity 0.8cm<sup>2</sup>/g, 15 micrometers of mean diameters, the product made from

the Mizusawa chemistry, Neobead D powder) at 80 degrees C for 1 hour, the hydrogenation reaction mixture which filtered and removed solid content was poured and deposited in 3l. isopropyl alcohol, and it carried out the \*\* exception and collected. The collected resin was dried by 100 degrees C and 1 Torr or less for 48 hours. The synthetic result was shown in Table 1. This polymer is set to A. The repeat unit of Polymer A is as a degree type.

[0079]

[Formula 25]

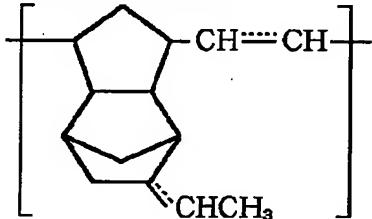


(However, most ... is the single bond of carbon–carbon.)

[0080] the [synthetic example] 2 MTD -- 8-ethylidene tetracyclo [-- 4. -- white powder was obtained like the synthetic example 1 except having replaced with 4.0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen (it abbreviating to ETD hereafter). The synthetic result was shown in Table 1. This polymer is set to B. The repeat unit of Polymer B is as a degree type.

[0081]

[Formula 26]

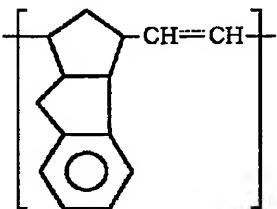


(However, most ... is the single bond of carbon–carbon.)

[0082] About the [synthetic example] 3 MTD, it is 1 and 4-methano. – White powder was obtained like the synthetic example 1 except having replaced with 1, 4, 4a, and a 9a-tetrahydro fluorene (it abbreviating to MTF hereafter). The synthetic result was shown in Table 1. This polymer is set to C. The repeat unit of Polymer C is as a degree type.

[0083]

[Formula 27]

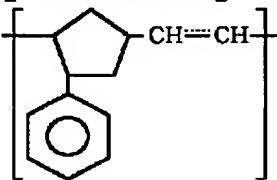


(However, most ... is the single bond of carbon–carbon.)

[0084] White powder was obtained like the synthetic example 1 except having replaced the [synthetic example] 4 MTD with 5-phenyl-2-norbornene (it abbreviating to PNB hereafter). The synthetic result was shown in Table 1. This polymer is set to D. The repeat unit of Polymer D is as a degree type.

[0085]

[Formula 28]

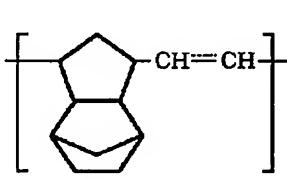
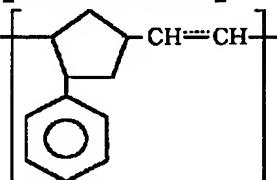


(However, most ... is the single bond of carbon–carbon.)

[0086] White powder was obtained like the synthetic example 1 except having replaced the [synthetic example] 5 MTD with the 50 % of the weight of PNB(s), and 50 % of the weight [ of TCD(s) ] mixed monomer. The synthetic result was shown in Table 1. This polymer is set to E. The repeat unit of Polymer E is as a degree type.

[0087]

[Formula 29]



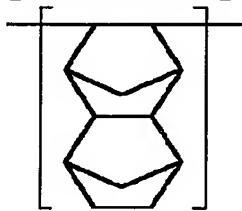
(However, most ... is the single bond of carbon–carbon.)

[0088] To the 1l. curing units permuted with [synthetic example 6] nitrogen, the cyclohexane solution of TCD, The concentration within curing units as a catalyst the cyclohexane solution of VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and the cyclohexane solution of ethylaluminiumsesquichloride [aluminum (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>1.5</sub>Cl<sub>1.5</sub>], respectively 60g/l. it becomes 0.5 mmol(s)/a liter and 4.0 mmol/a liter -- as -- supplying -- this -- ethylene -- 15l. / Hr, and hydrogen -- 2.5l. / Hr -- it came out and supplied and the inside of a system was controlled at 10 degrees C. It extracted so that the whole

quantity of the polymerization liquid in a flask might become 1l. continuously from the curing-units upper part on the other hand and mean flow-time might turn into 0.5 hours. Little addition of the isopropyl alcohol was carried out at extracted polymerization liquid, the polymerization was suspended, the water solution and polymerization liquid which added 5ml of concentrated hydrochloric acid to 1l. of water were contacted under strong churning after that using the homogenizer at a rate of 1 to 1, and catalyst residue was made to shift to the aqueous phase. The above-mentioned mixed liquor was put, distilled water performed rinsing twice further after removing the aqueous phase, and purification separation of the polymerization liquid was carried out. This polymerization liquid was poured and deposited in the 3l. acetone, and it carried out the \*\* exception and collected. The collected resin was dried by 100 degrees C and 1 Torr or less for 48 hours, and white powder was obtained. The synthetic result was shown in Table 1. This polymer is set to F. The repeat unit of Polymer F is as a degree type.

[0089]

[Formula 30]

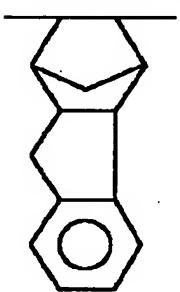


<CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>>

[0090] [Synthetic example 7] White powder was obtained like the synthetic example 6 except having replaced TCD with MTF. The synthetic result was shown in Table 1. This polymer is set to G. The repeat unit of Polymer G is as a degree type.

[0091]

[Formula 31]



<CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>>

[0092] White powder was obtained like the synthetic example 6 except having changed the [synthetic example 8] hydrogen amount of supply into 0.5l. / Hr from 2.5l. / Hr. The synthetic result was shown in Table 1.

This polymer is set to H.

[0093] Except changing the [synthetic example] 9 MTD to ETD, and changing 1-hexene to 2.30mmol(s) from 8.61mmol(s), like the synthetic example 1, number average molecular weight (Mn) obtained [ 57,800 and the rate of hydrogenation of a principal chain ] 28,500, and weight average molecular weight (Mw) obtained 99% or more of hydrogenation object. The synthetic result was shown in Table 1. This polymer is set to I.

[0094]

[Table 1]

ポリマー		重合方式	主鎖水添率(%)	核水添率(%)	分子量		
コードNo.	組成(Wt%)				Mn×10 <sup>4</sup>	Mw×10 <sup>4</sup>	Mw/Mn
A	MTD (100)	閉環重合	≥ 99	—	0.75	1.23	1.64
B	ETD (100)	閉環重合	≥ 99	—	0.81	1.34	1.66
C	MTF (100)	閉環重合	≥ 99	≒ 0	0.79	1.43	1.81
D	PNB (100)	閉環重合	≥ 99	≒ 0	0.80	1.69	2.11
E	PNB/TCD (50/50)	閉環重合	≥ 99	≒ 0	0.85	1.69	1.99
F	TCD/イチレン (38/62) (*1)	付加重合	—	—	0.77	1.46	1.80
G	MTF/イチレン (36/64) (*1)	付加重合	—	—	0.67	1.16	2.12
H	TCD/イチレン (37/63) (*1)	付加重合	—	—	4.71	8.33	1.77
I	ETD (100)	閉環重合	≥ 99	—	2.85	5.78	2.03

(\*1) It is a mole ratio.

[0095] It dissolved in toluene and considered as the varnish so that it might blend by each resin obtained in the examples 1–7 of [examples 1–14] composition, and the presentation which showed various components in Table 2 and the concentration of solid content might become 60 – 70% of the weight respectively. Precipitation etc. was produced about no combination articles, but it was a uniform solution. Sank into these solutions by being immersed, they were made to dry E glass fabrics in air oven after that, and hardenability composite material (prepreg) was produced. Weight of the base material in prepreg was made into 40 % of the weight to the weight of prepreg. Copper foil with a thickness of 35 micrometers was put on two or more sheet superposition and its both sides if needed, shaping hardening of the

above-mentioned prepreg was carried out with the heat press-forming machine, and the resin layered product was obtained so that the thickness after shaping might be set to 0.8mm. Thus, when many physical properties of the obtained resin layered product were measured, dielectric characteristics with any good resin layered product, water absorption, thermal resistance, solvent resistance, and copper foil \*\*\*\*\* strength were shown, and fire retardancy was V-0. A result is shown in Table 2.

[0096]

[Table 2]

	ポリマー (部)	過酸化物 (部)	架橋助剤 (部)	難燃剤 (部)	硬化剤 (部)	アニス濃度 (%)	誘電率 $\epsilon$	誘電正接 $\tan \delta$	吸水率 (%)	UL-94 試験	耐熱性 E105℃	耐溶剂性 E105℃	耐水性 E105℃	耐燃性 E105℃	銅箔引剥強さ (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例1	A(80)	a(1)	TMIC(5)	N3(20)	—	60	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	○	○	1.7
実施例2	A(70)	a(1)	TMIC(5)	E3(30)	ミツワ-4(1)	60	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	1.8
実施例3	B(80)	a(1)	TMIC(5)	N3(20)	—	60	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	○	○	1.7
実施例4	B(80)	a(1)	TMIC(5)	E3(30)	ミツワ-4(1)	60	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	1.8
実施例5	C(80)	a(1)	TMIC(5)	N3(20)	—	70	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	○	○	1.7
実施例6	C(70)	a(1)	TMIC(5)	E3(30)	ミツワ-4(1)	70	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	1.7
実施例7	D(80)	a(1)	TMIC(5)	N3(20)	—	70	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	○	○	1.8
実施例8	D(70)	a(1)	TMIC(5)	E3(30)	ミツワ-4(1)	70	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	1.7
実施例9	E(80)	a(1)	TMIC(5)	N3(20)	—	65	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	○	○	1.8
実施例10	E(70)	a(1)	TMIC(5)	E3(30)	ミツワ-4(1)	65	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	1.7
実施例11	F(80)	a(1)	TMIC(5)	N3(20)	—	60	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	1.8
実施例12	F(70)	a(1)	TMIC(5)	E3(30)	ミツワ-4(1)	60	3.05	0.0012	0.05	V-0	○	○	○	○	1.7
実施例13	G(80)	a(1)	TMIC(5)	N3(20)	—	65	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	1.8
実施例14	G(70)	a(1)	TMIC(5)	E3(30)	ミツワ-4(1)	65	3.05	0.0012	0.05	V-0	○	○	○	○	1.7
															1.8

[0097] (Footnote)

(1) a peroxide a:2, the 5-dimethyl -2, and 5-di-tert-butyl peroxide hexyne -3 --- (2) TAIC:triallyl isocyanurate (3) imidazole:2-ethyl-4-methylimidazole (4) N3: --- product [ of said formula (N3) ] made from flame-retarder (5) E3:Asahi tiba, bromination bisphenol A mold epoxy resin (AER 8010), and Br content = --- 50 % of the weight [0098] The polymer I obtained in the synthetic example 9 as a [examples 1-4 of comparison] resinous principle (Mn=28,500, Mw=57,800, and the rate of hydrogenation of a principal chain are 99% or more) Or although it dissolved in toluene so that it might blend by the presentation which showed various components in Table 3 using the polymer H (annular olefin system addition polymer) obtained in the synthetic example 8 and the concentration of total solids might become 20% of the weight, the varnish has carried out 2 phase separation. A result is shown in Table 3. [0099]

[Table 3]

	ポリマー (部)	過酸 化物 (部)	架橋 助剤 (部)	難燃剤 (部)	硬化剤 (部)	ワニス 濃度 (%)
比較例 1	I(80)	b(1)	TAIC(5)	N3(20)	—	20
比較例 2	I(70)	b(1)	TAIC(5)	E3(30)	イミダゾール(1)	20
比較例 3	H(80)	b(1)	TAIC(5)	N3(20)	—	20
比較例 4	H(70)	b(1)	TAIC(5)	E3(30)	イミダゾール(1)	20

## (Footnote)

(1) peroxide b:JIKUMIRU peroxide (2) TAIC:triallyl isocyanurate (3) imidazole: --- 2-ethyl-4-imidazole (4) N3: --- product [ of said formula (N3) ] made from flame-retarder (5) E3:Asahi tiba, bromination bisphenol A mold epoxy resin (AER 8010), and Br content = --- 5 % of the weight [0100] It dissolved in toluene and considered as the varnish so that it might blend by each resin obtained in examples 15-21 and the examples 1-9 of the [examples 5-6 of comparison] composition, and the presentation which showed various components in Table 4 and the concentration of various solid content might become 20% of the weight. After putting this solution for 30 minutes, the existence of phase separation was observed visually and the following criteria estimated. >[ homogeneous ] O of < solution: It is uniform and they are phase separation nothing and those with x:phase separation. It was made to be immersed, having held the end of the cross direction of E glass fabrics (0.5mm in width-of-face [ of 10cm ] x die-length [ of 10cm ] x thickness) on this varnish, and hanging, after putting each varnish obtained above for 30 minutes in ordinary temperature, and for

10 seconds, after progress, it pulled up slowly and was left for 1 minute. Only the solid content of the obtained resin sinking-in glass fabrics was again dissolved in toluene. Subsequently, it poured into a lot of isopropyl acetate in a toluene solution, and only the polymer component was carried out the coagulation and \*\* exception, and were collected. On the other hand, the filtrate was poured into a lot of methanols, and only the flame-retarder component was carried out the coagulation and \*\* exception, and were collected. About the polymer component and flame-retarder component which were collected, the weight after 48-hour desiccation was measured by 1Torr at 70 degrees C. The difference between the weight ratio of the polymer component at this time and a flame-retarder component and the weight ratio of these 2 component in the used varnish was computed, and the following criteria estimated. homogeneous >O: of < sinking in --- O:differences in which the homogeneity of sinking in is extremely excellent are an excess of 2%, and 5% or less, a difference is 2% or less and x:difference with the good homogeneity of sinking in is [ \*\*:differences excellent in the homogeneity of sinking in are an excess of 5%, and less than 10%, and ] inferior to the homogeneity of sinking in at 10% or more.

[0101] which bundles up a result and is shown in Table 4  
[Table 4]

	ポリマー (部)	難燃剤 (部)	溶液の 均一性	含浸の 均一性
実施例 15	A(70)	E3(30)	○	◎
実施例 16	B(70)	E3(30)	○	◎
実施例 17	C(70)	E3(30)	○	◎
実施例 18	D(70)	E3(30)	○	◎
実施例 19	E(70)	E3(30)	-	◎
実施例 20	F(70)	E3(30)	○	◎
実施例 21	G(70)	E3(30)	○	◎
比較例 5	I(70)	E3(30)	×	×
比較例 6	H(70)	E3(30)	×	×

#### (Footnote)

(1) The product made from E3:Asahi tiba, a bromination bisphenol A mold epoxy resin (AER 8010), Br content = 5 % of the weight [0102]  
[Effect of the Invention] According to this invention, it excels in thermal resistance, pewter-proof nature, chemical resistance, a mechanical strength, etc., and can consider as a high-concentration solution, and the suitable annular olefin system polymer for moreover making homogeneity distribute various compounding agents, such as a flame

retarder in the inside of a solution, is offered. Moreover, according to this invention, the Plastic solid using the cross-linking polymer constituent and this constituent which are excellent in said many physical properties, prepreg, a layered product, a metal flare layered product, etc. are offered.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-120768

(43)公開日 平成10年(1998)5月12日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

院別記号

F I

C 0 8 G 61/08

C 0 8 G 61/08

C 0 8 F 10/14

C 0 8 F 10/14

32/00

32/00

C 0 8 J 5/18

CEZ

C 0 8 J 5/18

C 0 8 L 23/18

C 0 8 L 23/18

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全25頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-247682

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 小出村 順司

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

(72)発明者 小西 裕一郎

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日

本ゼオン株式会社内

(74)代理人 弁理士 西川 鑑明

(22)出願日

平成9年(1997)8月28日

(31)優先権主張番号 特願平8-245777

(32)優先日 平8(1996)8月28日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

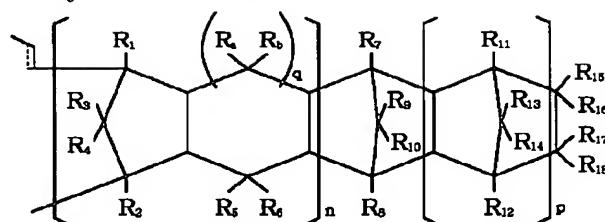
(54)【発明の名称】 環状オレフィン系重合体及び架橋性重合体組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 電気特性、耐熱性、耐ハンド性、耐薬品性、機械的強度等の特性に優れる環状オレフィン系重合体を提供する。

【解決手段】 特定のノルボルネン系モノマーから誘導される少なくとも一種の繰り返し単位を含有し、数平均分子量 ( $M_n$ ) が500～20,000の範囲内にあることを特徴とする環状オレフィン系重合体(1)、その製造方法、少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーの開環(共)重合体①、該開環(共)重合体の水素添加(共)重合体②、及び当該少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーとビニル化合物との付加共重合体③からなる群より選ばれ、かつ、数平均分子量 ( $M_n$ ) が500～20,000の範囲内にある少なくも一種の環状オレフィン系重合体(1i)と架橋剤を含んでなる架橋性重合体組成物、該組成物を成形してなるシート状成形物、該組成物を補強基材に含浸させてなるプリプレグ、及び積層体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(A<sub>3</sub>)

〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。〕

n: 0または1である。

p: 0または正の整数である。

q: 0または1である。

R<sub>1</sub>～R<sub>18</sub>: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。

R<sub>a</sub>～R<sub>b</sub>: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シ

## 【化1】

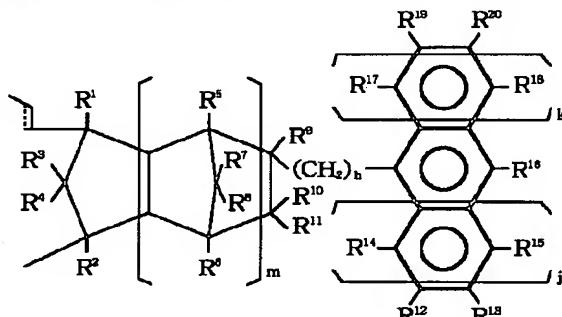
(A<sub>3</sub>)

アノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。ただし、R<sub>15</sub>～R<sub>18</sub>は、互いに結合して、不飽和結合、単環または多環を形成してもよく、この単環または多環は、二重結合を有してもよい。R<sub>15</sub>とR<sub>16</sub>とで、またはR<sub>17</sub>とR<sub>18</sub>とで、アルキリデン基を形成してもよい。qが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。

〔…: 炭素-炭素の単結合または二重結合を表す。〕

及び式(B<sub>3</sub>)

## 【化2】



(B<sub>3</sub>)

〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。〕

m: 0または正の整数である。

h: 0または正の整数である。

j: 0、1または2である。

k: 0、1または2である。

R<sup>1</sup>～R<sup>11</sup>: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。

R<sup>12</sup>～R<sup>20</sup>: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。ただし、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>が結合して炭素原子と、R<sup>14</sup>が結合している炭

素原子またはR<sup>12</sup>が結合している炭素原子とは、直接または炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合してもよい。j=k=0の場合には、R<sup>16</sup>とR<sup>13</sup>またはR<sup>16</sup>とR<sup>20</sup>は、互いに結合して単環または多環の芳香環を形成してもよい。

〔…: 炭素-炭素の単結合または二重結合を表す。〕

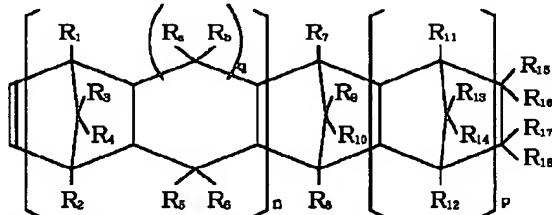
で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の繰り返し単位を含有し、数平均分子量(M<sub>n</sub>)が500～20,000の範囲内にあることを特徴とする環状オレフィン系重合体(i)。

【請求項2】 環状オレフィン系重合体(i)が水素添加重合体であって、

①主鎖の炭素-炭素二重結合の95%以上が水素添加され、②側鎖に非共役の炭素-炭素二重結合がある場合には、その95%以上が水素添加され、③側鎖に芳香環がある場合には、該芳香環の20～100%が水素添加されずに残存している環状オレフィン系重合体。

【請求項3】 重量平均分子量(M<sub>w</sub>)と数平均分子量

(M<sub>n</sub>)との比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が4以下である請求項1  
記載の環状オレフィン系重合体。



〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。〕

n: 0または1である。

p: 0または正の整数である。

q: 0または1である。

R<sub>1</sub>～R<sub>18</sub>: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。

R<sub>a</sub>～R<sub>b</sub>: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シ

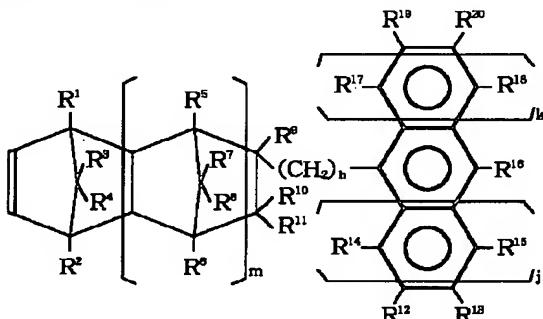
【請求項4】 式(A)

【化3】

(A)

アノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。ただし、R<sub>15</sub>～R<sub>18</sub>は、互いに結合して、不飽和結合、単環または多環を形成していてもよい、この単環または多環は、二重結合を有していてもよい。R<sub>15</sub>とR<sub>16</sub>とで、またはR<sub>17</sub>とR<sub>18</sub>とで、アルキリデン基を形成していてもよい。qが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。〕  
及び式(B)

【化4】



(B)

〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。〕

m: 0または正の整数である。

h: 0または正の整数である。

j: 0、1または2である。

k: 0、1または2である。

R<sub>1</sub>～R<sub>11</sub>: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。

R<sub>12</sub>～R<sub>20</sub>: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。ただし、R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>が結合して炭素原子と、R<sub>14</sub>が結合している炭

素原子またはR<sub>12</sub>が結合している炭素原子とは、直接または炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよい。j=k=0の場合には、R<sub>16</sub>とR<sub>13</sub>またはR<sub>16</sub>とR<sub>20</sub>は、互いに結合して単環または多環の芳香環を形成してもよい。〕で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーをメタセシス触媒の存在下に開環重合し、次いで、必要に応じて水素添加することを特徴とする前記式(A<sub>3</sub>)及び式(B<sub>3</sub>)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の繰り返し単位を含有し、数平均分子量(M<sub>n</sub>)が500～20,000の範囲内にある環状オレフィン系重合体(i)の製造方法。

【請求項5】 前記式(A)及び式(B)で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーの開環(共)重合体①、該開環(共)重合体の水素添加(共)重合体②、及び当該少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーと

ビニル化合物との付加共重合体③からなる群より選ばれ、かつ、数平均分子量( $M_n$ )が500~20,000の範囲内にある少なくも一種の環状オレフィン系重合体(iii)、及び架橋剤を含んでなる架橋性重合体組成物。

【請求項6】 請求項5記載の架橋性重合体組成物を成形してなるシート状成形物。

【請求項7】 請求項5記載の架橋性重合体組成物を補強基材に含浸させてなるプリプレグ。

【請求項8】 請求項6に記載のシート状成形物及び/または請求項7に記載のプリプレグを積層し、架橋性重合体組成物を架橋してなる積層体。

【請求項9】 さらに、金属層を積層させた請求項8記載の積層体。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な環状オレフィン系重合体、その製造方法、架橋性重合体組成物、該架橋性重合体組成物を用いて得られるシート状成形物、プリプレグ、及び積層体に関する。さらに詳しくは、本発明は、電気特性、耐熱性、耐ハンド性、耐薬品性、機械的強度等に優れ、高濃度の溶液とすることができる、しかも溶液中の難燃剤等の配合剤の均一分散性に優れる低分子量の環状オレフィン系重合体及び架橋性重合体組成物に関する。また、本発明は、電気特性、耐熱性、耐ハンド性、耐薬品性、機械的強度等に優れるシート状成形物、プリプレグ、積層体、及び金属張り積層体に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】電子計算機、通信機などの精密機器に装備されている回路は、技術の進歩に伴い、演算処理の高速化や高信頼化、高密度化などの要求が高まり、回路基板の多層化、高精度化、微細化などの高性能化が進んでいる。このような回路基板は、例えば、ガラスクロスなどの補強基材に樹脂ワニスを含浸させ、乾燥処理した半硬化状態のシート(プリプレグ)を作製し、次いで、銅箔または外層用銅張板、プリプレグ、内層用銅張板などを鏡面板の間に順にレイアップした後、加圧加熱プレスして樹脂を完全硬化させることにより製造されている。従来、樹脂材料としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリブタジエン樹脂等が用いられてきている。

【0003】しかし、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂は、一般に、誘電率が4.0以上、誘電正接が0.01以上と高く、電気特性が充分ではないため、これらの熱硬化性樹脂を用いた回路基板では、演算処理の高速化や高信頼化が困難であった。一方、フッ素樹脂、ポリブタジエン樹脂等の熱可塑性樹脂を用いた回路基板は、耐熱性に劣るため、ハンダ付けの際などに、クラックや剥離が生じることがあ

り、しかも寸法安定性が悪く、多層化も困難であった。

【0004】最近、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を有機過酸化物で架橋させることにより、耐熱性、耐溶剤性等を改良する方法が提案されている。例えば、特開昭62-34924号公報には、ノルボルネン系環状オレフィンとエチレンとを付加重合させることにより、135°C、デカリン中で測定した極限粘度[η]が1.15~2.22のノルボルネン系樹脂を合成し、該ノルボルネン系樹脂と架橋助剤とを混練した後粉碎し、それに有機過酸化物溶液を含浸させ、溶液を除去した後、プレス成形して架橋させる方法が開示されている。しかしながら、この方法では、工程が複雑であることに加えて、ノルボルネン系樹脂を高濃度の溶液とすることが困難で、さらに、有機過酸化物やその他の配合剤が均一に分散しないという問題がある。したがって、この方法により得られた樹脂の溶液を用いてプリプレグを作製するには、低濃度の溶液とする必要があるが、低濃度の溶液を補強基材に含浸した場合、室温で粘着しなくなるまでの乾燥時間が長く、この間に変形しないように静置しなければならないので、生産性に劣るという問題がある。また、各種用途に応じて種々の配合剤を添加する必要があるが、溶液の粘度が高いために、均一分散ができないばかりか、配合剤の種類や配合量によっては、樹脂溶液と配合剤が二相分離してしまうという欠点がある。二相分離した溶液に補強基材を浸漬しても、各成分が均一に含浸したプリプレグを得ることができない。

【0005】特開平6-248164号公報には、熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂と、有機過酸化物、架橋助剤、及び臭素化ビスフェノールなどの難燃化剤を溶媒中に分散させた後、得られた溶液を流延したり、あるいは補強基材に含浸させ、次いで、溶媒を除去して、熱架橋することにより、シートやプリプレグなどを製造する方法が開示されている。しかし、該公報に具体的に開示されている数平均分子量( $M_n$ )が28,000のノルボルネン系樹脂を用いると、固形分濃度を充分に高くすることが困難であり、乾燥工程の生産性が充分ではない。さらに、この方法では、均一に分散させができる配合剤の種類や量に限定があるため、用途分野によっては充分に適用できないという問題があった。

##### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電気特性、耐熱性、耐ハンド性、耐薬品性、機械的強度などの特性に優れ、高濃度の溶液とでき、しかも溶液中の難燃剤等の配合剤の均一分散性に優れる環状オレフィン系重合体を提供することにある。また、本発明の目的は、このような環状オレフィン系重合体と架橋剤を必須成分として含有する架橋性重合体組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、このような架橋性重合体組成物を用いて、電気特性、耐熱性、耐ハンド性、耐薬品性、機械的強度などの特性に優れるシート状

成形物、プリプレグ、積層体、及び金属張り積層体を提供することにある。

【0007】本発明者らは、前記の如き従来技術の問題点を克服するために鋭意研究を行った結果、比較的低分子量の環状オレフィン系重合体を用いることにより、①粘度が低いために樹脂の溶液濃度を充分に高められること、②高濃度の配合剤まで均一分散できること、③均一分散できる配合剤の種類を増やせること、しかも、④プリプレグ、積層体、及び金属張り積層体の電気特性、耐熱性、耐ハンド性、耐薬品性、機械的強度などの特性が低下することなく充分に優れることを見いたした。さら

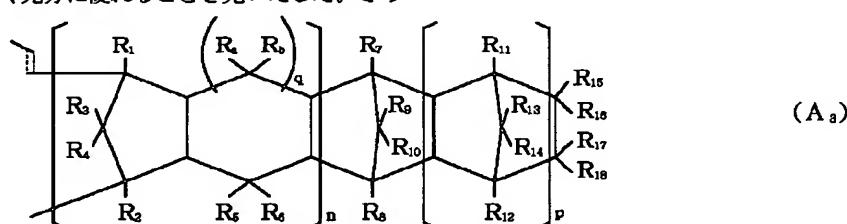
に、この環状オレフィン系重合体の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) を小さくすることにより、強度特性がさらに改善され、低分子量化による強度特性の低下を充分に補うことができるを見いたした。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、式 (A<sub>3</sub>)

【0009】

【化5】



〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。

n : 0または1である。

p : 0または正の整数であり、好ましくは0または1～3の整数である。

q : 0または1である。

R<sub>1</sub>～R<sub>18</sub> : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基である。

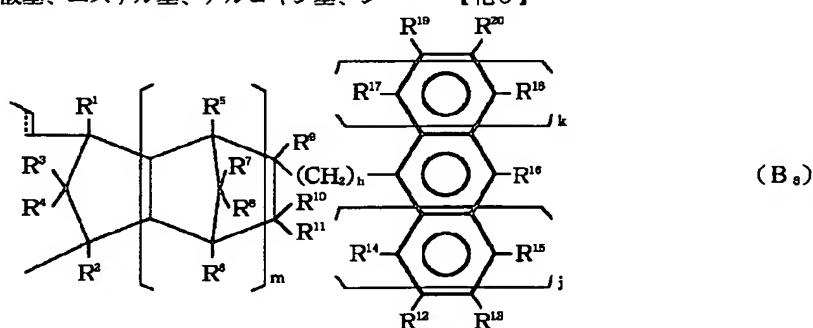
R<sub>a</sub>～R<sub>b</sub> : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シ

アノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基である。ただし、R<sub>15</sub>～R<sub>18</sub>は、互いに結合して、不飽和結合、単環または多環を形成していてもよい。この単環または多環は、二重結合を有していてもよい。R<sub>15</sub>とR<sub>16</sub>とで、またはR<sub>17</sub>とR<sub>18</sub>とで、アルキリデン基を形成していてもよい。qが0の場合は、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。

… : 炭素-炭素の単結合または二重結合を表す。〕  
及び式 (B<sub>3</sub>)

【0010】

【化6】



〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。

m : 0または正の整数であり、好ましくは0または1～3の整数である。

h : 0または正の整数であり、好ましくは0または1～3の整数である。

j : 0、1または2である。

k : 0、1または2である。

R<sup>1</sup>～R<sup>11</sup> : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、

ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基である。

R<sup>12</sup>～R<sup>20</sup> : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基

(すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。ただし、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ が結合して炭素原子と、 $R^{14}$ が結合している炭素原子または $R^{12}$ が結合している炭素原子とは、直接または炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合してもよい。 $j = k = 0$ の場合には、 $R^{16}$ と $R^{13}$ または $R^{16}$ と $R^{20}$ は、互いに結合して単環または多環の芳香環を形成してもよい。

〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。  
 $n$  : 0または1である。  
 $p$  : 0または正の整数であり、好ましくは0または1～3の整数である。  
 $q$  : 0または1である。  
 $R_1 \sim R_{18}$  : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。  
 $R_a \sim R_b$  : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シ

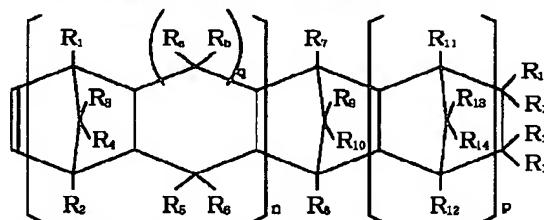
アノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。

【0011】この環状オレフィン系重合体(i)は、水素添加重合体であって、①主鎖の炭素-炭素二重結合の95%以上が水素添加され、②側鎖に非共役の炭素-炭素二重結合がある場合には、その95%以上が水素添加され、③側鎖に芳香環がある場合には、該芳香環の20～100%が水素添加されずに残存しているものであることが好ましい。この環状オレフィン系重合体の重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )は、4以下であることが好ましい。

【0012】また、本発明によれば、式(A)

【0013】

【化7】



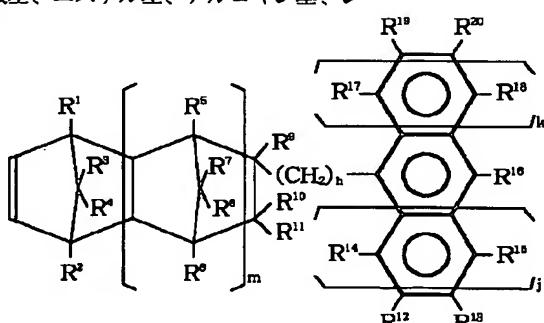
(A)

アノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。

【0014】ただし、 $R_{15} \sim R_{18}$ は、互いに結合して、不飽和結合、単環または多環を形成していてもよく、この単環または多環は、二重結合を有していてもよい。 $R_{15}$ と $R_{16}$ とで、または $R_{17}$ と $R_{18}$ とで、アルキリデン基を形成していてもよい。 $q$ が0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。】及び式(B)

【0015】

【化8】



(B)

〔式中、各記号の意味は、次のとおりである。  
 $m$  : 0または正の整数であり、好ましくは0または1～3の整数である。  
 $h$  : 0または正の整数であり、好ましくは0または1～3の整数である。  
 $j$  : 0、1または2である。

$k$  : 0、1または2である。

$R^1 \sim R^{11}$  : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基(すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基)で置換された炭化水素基である。

ル基)で置換された炭化水素基である。ただし、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ が結合して炭素原子と、 $R^{14}$ が結合している炭素原子または $R^{12}$ が結合している炭素原子とは、直接または炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合してもよい。 $j = k = 0$ の場合には、 $R^{16}$ と $R^{13}$ または $R^{16}$ と $R^{20}$ は、互いに結合して単環または多環の芳香環を形成してもよい。]で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーをメタセシス触媒の存在下に開環重合し、次いで、必要に応じて水素添加することを特徴とする前記式(A<sub>3</sub>)及び式(B<sub>3</sub>)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系重合体(i)の製造方法が提供される。

【0016】さらに、本発明によれば、前記式(A)及び式(B)で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーの開環(共)重合体①、該開環(共)重合体の水素添加(共)重合体②、及び当該少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーとビニル化合物との付加共重合体③からなる群より選ばれ、かつ、数平均分子量(M<sub>n</sub>)が500～20,000の範囲内にある少なくとも一種の環状オレフィン系重合体(i)、及び架橋剤を含んでなる架橋性重合体組成物が提供される。本発明によれば、前記架橋性重合体組成物を成形してなるシート状成形物、前記架橋性重合体組成物を補強基材に含浸させてなるプリフレグ、これらのシート状成形物及び/またはプリフレグを積層し、架橋性重合体組成物を架橋してなる積層体、及び該積層体にさらに金属層を積層させた積層体が提供される。

### 【0017】

#### 【発明の実施の形態】

##### 環状オレフィン系重合体(i)

###### (1) 重合体

本発明の環状オレフィン系重合体(i)は、前記式(A<sub>3</sub>)及び(B<sub>3</sub>)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の繰り返し単位を含有する比較的低分子量の重合体である。これらの式において、...は、炭素-炭素の単結合(C-C)または二重結合(C=C)を表す。環状オレフィン系重合体(i)は、式(A)及び(B)で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィンを開環(共)重合し、必要に応じて水素添加することにより得ることができる。開環(共)重合体は、主鎖に炭素-炭素の二重結合を有する。この開環(共)重合体を水素添加すると、主鎖の二重結合が水素添加されて炭素-炭素の単結合となる。この場合、水素添加率が100%に達しない場合には、炭素-炭素の単結合と二重結合とが共存することになる。...は、未水素添加

物、水素添加物、及び部分水素添加物の全てを表す。

【0018】主鎖の炭素-炭素二重結合は、95%以上の水素添加率で水素添加されていてもよい。側鎖に非共役の炭素-炭素二重結合が存在する場合には、主鎖の二重結合の水素添加時に、それらも同様に水素添加される。側鎖に芳香環がある場合、主鎖の炭素-炭素二重結合の選択的水素添加を行うと、芳香環は水素添加されずに残存するが、主鎖の炭素-炭素二重結合と芳香環の共役二重結合の水素添加を同時にすると、芳香環も水素添加により飽和される。ただし、本発明の環状オレフィン系重合体(i)では、側鎖に芳香環が存在する場合、その20～100%が水素添加されずに残存していることが、各種配合剤の均一分散性の観点から好ましい。水素添加については、後に詳述する。また、その他の各式中の符号のより具体的な内容については、環状オレフィン系重合体(i)の製造方法の説明の箇所で詳述する。

【0019】本発明の環状オレフィン系重合体(i)の分子量は、トルエンを溶媒とするゲル・パーキエーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算の数平均分子量(M<sub>n</sub>)で表すと、500～20,000、好ましくは1,000～15,000、より好ましくは2,000～10,000、最も好ましくは3,000～9,000の範囲である。本発明の環状オレフィン系重合体(i)は、比較的小さい特定範囲の分子量を有するポリマーである点に特徴を有する。環状オレフィン系重合体(i)は、従来公知の高分子量ポリマーを用いた場合と比較して、同一粘度の溶液とした場合に、重合体濃度をより高くすることができるため、乾燥工程での生産性を大幅に改善でき、補強基材への含浸性も良好で、各種配合剤の均一分散性にも優れ、しかも成形品の物性低下もほとんど見られない特性を有する。環状オレフィン系重合体(i)の数平均分子量が、過度に小さいと機械的強度が充分でなく、逆に、過度に大きいと配合剤の分散性が充分でなく、いずれも好ましくない。

【0020】本発明の環状オレフィン系重合体(i)の分子量分布は、トルエンを溶媒するGPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)と数平均分子量(M<sub>n</sub>)との比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が、通常4以下、好ましくは3以下、より好ましくは2以下である時に、機械的強度が十分に高められ、分子量を小さくすることによる多少の機械的強度の低下を充分に補うことができるため好適である。本発明の環状オレフィン系重合体(i)は、①式(A<sub>3</sub>)で表される繰り返し単位を有する環状オレフィン系モノマーの開環重合体またはその水素添加重合体(水素添加物)、②式(B<sub>3</sub>)で表される繰り返し単位を有する環状オレフィン系モノマーの開環重合体またはその水素添加物、及び③式(A<sub>3</sub>)と(B<sub>3</sub>)で表される各繰り返し単位を共に含有する環状オレフィン系モノマーの開環共重合体またはその水素添

加物である。本発明の環状オレフィン系重合体(i)が、式(A<sub>3</sub>)と(B<sub>3</sub>)で表される各繰り返し単位を共に含有する開環共重合体またはその水素添加物である場合、式(B<sub>3</sub>)で表される芳香環含有環状オレフィン系モノマーに由来する繰り返し単位の割合は、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上であることが各種配合剤の均一分散性の観点から望ましい。

【0021】(2) 環状オレフィン系モノマー  
環状オレフィン系重合体(i)は、式(A)及び(B)で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーをメタセシス触媒の存在下に開環(共)重合し、必要に応じて水素添加することにより得ることができる。前記式(A)及び式(B)で表される環状オレフィン系モノマーとしては、例えば、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン誘導体、ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ[8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-ドコセン誘導体、ペンタシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン誘導体、トリシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン誘導体、ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ[7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ペンタデセン誘導体、ヘプタシクロ[8.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,17</sup>.1<sup>12,15</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,18</sup>]-4-エイコセン誘導体、ノナシクロ[10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,20</sup>.1<sup>15,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>12,21</sup>.0<sup>14,19</sup>]-5-ペンタコセン誘導体、ペンタシクロ[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ[8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-ヘンエイコセン誘導体、ノナシクロ[10.10.1.1<sup>5,8</sup>.1<sup>14,21</sup>.1<sup>15,19</sup>.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>13,22</sup>.0<sup>15,20</sup>]-5-ヘキサコセン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体、及びシクロペンタジエン-アセナフチレン付加物などを挙げることができる。より具体的には、以下に示すとおりである。

【0022】<式(A)で表される環状オレフィン系モノマー>前記式(A)中の各符号は、式(A<sub>3</sub>)中の各符号に対応するものである。式(A)中、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ

素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルケニル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルキニル基、炭素原子数3~15、好ましくは3~8、より好ましくは5~6のシクロアルキル基、及び炭素原子数6~20、好ましくは6~16、より好ましくは6~10の芳香族炭化水素基などを挙げることができる。極性基が置換した炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のハロゲン化アルキル基を挙げができる。

【0023】式(A)で表される環状オレフィン系モノマーの具体例としては、例えば、特開平2-227424号公報、特開平2-276842号公報、特開平8-72210号公報などに開示されている公知のモノマーを使用することができる。具体的には、以下のようなノルボルネン系モノマーを挙げができる。ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、6-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、1-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、6-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、6-n-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、6-イソブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、7-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、などのビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体；テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-プロピルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-イソブチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-ヘキシルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-ステアリルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、5,10-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、2,10-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-ヘキシル-9-メチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-エチル-9-メチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、11,12-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、2,7,9-トリメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、9-

エチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、9-イソブチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、9, 11, 12-トリメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、9-エチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、9-イソブチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、5, 8, 9, 10-テトラメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-エチリデン-9-イソプロビルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-n-プロピリデンテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-n-ブロピリデン-9-イソプロビルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-n-ブロピリデン-9-ブチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-イソブロピリデンテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-イソブロピリデン-9-メチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-イソブロピリデン-9-エチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-イソブロピリデン-9-イソブロビルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-イソブロピリデン-9-ブチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-クロロテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-ブロモテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8, 9-ジクロロテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、などのテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン誘導体；ヘキサシクロ[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロ[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン、12-イソブチルヘキサシクロ[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン、1,

6, 10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン、などのヘキサシクロ[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン誘導体；オクタシクロ[8. 8. 0. 1<sup>2,9</sup>. 1<sup>4,7</sup>. 1<sup>11,18</sup>. 1<sup>13,16</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>]-5-ドコセン、15-メチルオクタシクロ[8. 8. 0. 1<sup>2,9</sup>. 1<sup>4,7</sup>. 1<sup>11,18</sup>. 1<sup>13,16</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>]-5-ドコセン、15-エチルオクタシクロ[8. 8. 0. 1<sup>2,9</sup>. 1<sup>4,7</sup>. 1<sup>11,18</sup>. 1<sup>13,16</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>]-5-ドコセン、などのオクタシクロ[8. 8. 0. 1<sup>2,9</sup>. 1<sup>4,7</sup>. 1<sup>11,18</sup>. 1<sup>13,16</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>]-5-ドコセン誘導体；ペンタシクロ[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン、1, 3-ジメチルペンタシクロ[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン、15, 16-ジメチルペンタシクロ[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン、などのペンタシクロ[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン誘導体；ペンタシクロ[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン、1, 6-ジメチルペンタシクロ[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン、15, 16-ジメチルペンタシクロ[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン、などのペンタシクロ[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン誘導体；ヘプタシクロ[8. 7. 0. 1<sup>2,9</sup>. 1<sup>4,7</sup>. 1<sup>11,17</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,16</sup>]-5-エイコセン、ヘプタシクロ[8. 8. 0. 1<sup>2,9</sup>. 1<sup>4,7</sup>. 1<sup>11,18</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>]-5-ヘンエイコセン、などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体あるいはヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；トリシクロ[4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>]-3-デセン、2-メチルトリシクロ[4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>]-3-デセン、5-メチルトリシクロ[4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>]-3-デセン、などのトリシクロ[4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>]-3-デセン誘導体；トリシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン、などのトリシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン誘導体；ペンタシクロ[6. 5. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデセン、1, 6-ジメチルペンタシクロ[6. 5. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデセン、14, 15-ジメチルペンタシクロ[6. 5. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデセン、などのペンタシクロ[6. 5. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデセン誘導体；ペンタシクロ[6. 5. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,13</sup>]-4, 10-ペンタデカジエン、などのジエン化合物；ペンタシクロ[7. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>9,12</sup>. 0<sup>8,13</sup>]-3-ペンタデセン、メチル置換ペンタシクロ[7. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>9,12</sup>. 0<sup>8,13</sup>]-3-ペンタデセン、などのペンタシクロ[7. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>9,12</sup>. 0<sup>8,13</sup>]-3-ペンタデセン誘導体；ヘプタシクロ[8. 7. 0. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,17</sup>. 1<sup>12,15</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>11,16</sup>]-4-エイコセン

チル置換ヘプタシクロ [7. 8. 0. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 10,17. 0<sup>11,16</sup>. 1<sup>12,15</sup>] -4-エイコセン、テトラメチル置換ヘプタシクロ [7. 8. 0. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 1<sup>10,17</sup>. 0<sup>11,16</sup>. 1<sup>12,15</sup>] -4-エイコセン。また、その他の具体例としては、シクロペンタジエンの多量体である多環構造の単量体及びその誘導体や置換体、例えば、トリシクロ [4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>] -3, 7-デカジエン（すなわち、ジシクロペンタジエン）、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエンなどが挙げられる。

【0024】<式(B)で表される環状オレフィン系モノマー>前記式(B)中の各符号は、式(B<sub>3</sub>)中の各符号に対応するものである。式(B)中、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6のアルキル基、炭素原子数が2～20、好ましくは2～10、より好ましくは2～6のアルケニル基、炭素原子数が2～20、好ましくは2～10、より好ましくは2～6のアルキニル基、炭素原子数が2～20、好ましくは2～10、より好ましくは2～6のアルキリデン基、炭素原子数3～15、好ましくは3～8、より好ましくは5～6のシクロアルキル基、及び炭素原子数6～20、好ましくは6～16、より好ましくは6～10の芳香族炭化水素基などを挙げることができる。極性基が置換した炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。式(B)で表される環状オレフィン系モノマーとしては、例えば、特開平5-97719号公報、特開平7-41550号公報、特開平8-72210号公報などに記載されている公知のモノマーを使用することができる。

【0025】式(B)で表される環状オレフィン系モノマーにおいて、芳香族置換基を有するモノマーの具体例は、以下のとおりである。5-フェニルーピシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン（すなわち、5-フェニル-2-ノルボルネン）、5-メチル-5-フェニルーピシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-ペンジルーピシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-トリルーピシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-(エチルフェニル)-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、8-フェニルーテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,6</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、8-メチル-8-フェニルーテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、8-ベンジルーテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、8-トリル-テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、8-(エチルフェニル)-テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -

3-ドデセン、8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8,9-ジフェニル-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-(ビフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-( $\beta$ -ナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-( $\alpha$ -ナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-(アントラセニル)-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、11-フェニル-ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン、6-( $\alpha$ -ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-(アントラセニル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-(ビフェニル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-( $\beta$ -ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジフェニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、9-(2-ノルボルネン-5-イル)-カルバゾール。

【0026】式(B)で表される環状オレフィン系モノマーにおいて、多環体構造中にノルボルネン環構造と芳香族環構造とを有するモノマーの具体例は、次のとおりである。

1,4-メタノ-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-オクタヒドロフルオレン類；1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-8-メチル-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-8-クロロ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-8-ブロモ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン等の1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン類；1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロジベンゾフラン類；1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール、1,4-メタノ-9-フェニル-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール等の1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール類；1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンなどの1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン類；7,10-メタノ-6b,7,10,10a-テトラヒドロフルオランセン類；シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物、11,12-ベンゾ-ベンタシクロ[6,5,1,1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデセン、11,12-ベンゾ-ベンタシクロ[6,6,1,1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン、14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ[8,7,0,1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,16</sup>]-5-エイコセン、シクロ

ペンタジエン-アセナフチレン付加物。

### 【0027】(3)重合方法

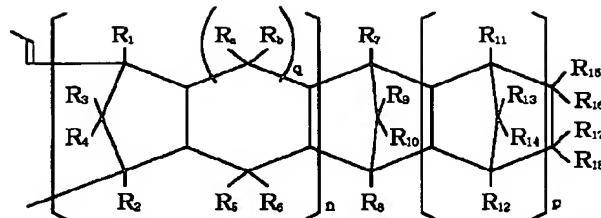
これらの環状オレフィン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。開環共重合体の場合、式(B)で表される芳香環含有ノルボルネン系モノマーの割合(結合量)は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上である。芳香環含有ノルボルネン系モノマー単位を含むことにより、各種配合剤の分散性が高度に改善される。式(A)及び/または(B)で表される環状オレフィン系モノマー(ノルボルネン系モノマー)の開環重合体または開環共重合体は、公知の重合方法により得ることができる。

【0028】開環重合触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、及び白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒；あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タンクスティン、及びモリブデンから選ばれる金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。上記触媒系に、第三成分を加えて、重合活性や開環重合の選択性を高めることができる。具体例としては、分子状酸素、アルコール、エーテル、過酸化物、カルボン酸、酸無水物、酸クロリド、エステル、ケトン、含窒素化合物、含硫黄化合物、含ハロゲン化合物、分子状ヨウ素、その他のルイス酸などが挙げられる。含窒素化合物としては、脂肪族または芳香族第三級アミンが好ましく、具体例としては、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、トリエチルカルバゾール、ビリジン、 $\alpha$ -ビニコリンなどが挙げられる。

【0029】開環(共)重合は、溶媒を用いなくても可能であるが、不活性有機溶媒中でも実施することができる。溶剤としては、例えは、ベンゼン、トルエン、キシリレンなどの芳香族炭化水素、n-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、スチレンジクロリド、ジクロルエタン、ジクロルエチレン、テトラクロルエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。重合温度は、通常-50°C~100°C、好ましくは-30°C~80°C、より好ましくは-20°C~60°Cであり、重合圧力は、通常、0~50kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは0~20kg/cm<sup>2</sup>である。式(A)で表される環状オレフィン系モノマーの開環重合体は、下式(A<sub>1</sub>)で表される繰り返し単位を含有するポリマーである。

### 【0030】

### 【化9】

(A<sub>1</sub>)

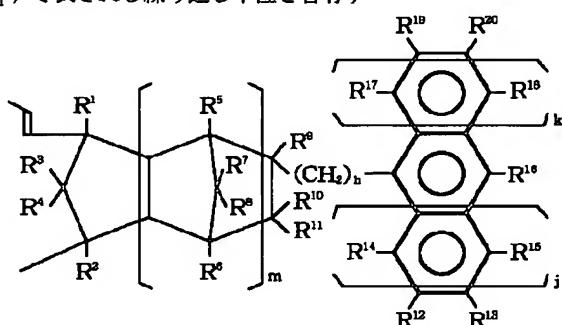
〔式中、各符号の意味は、式(A)におけるのと同じである。〕

式(B)で表される環状オレフィン系モノマーの開環重合体は、下式(B<sub>1</sub>)で表される繰り返し単位を含有す

るポリマーである。

【0031】

【化10】

(B<sub>1</sub>)

〔式中、各符号の意味は、式(B)におけるのと同じである。〕

開環共重合体は、式(A<sub>1</sub>)と(B<sub>1</sub>)で表される繰り返し単位を含有するコポリマーである。

#### 【0032】(4) 水素添加

環状オレフィン系重合体(i)は、前記式(A<sub>1</sub>)及び/または(B<sub>1</sub>)で表される繰り返し単位を含有する未水素添加物であって、主鎖の炭素-炭素二重結合が残存しているものであってもよいが、耐熱性、耐候性などの観点から、少なくとも主鎖の炭素-炭素二重結合を水素添加したものであることが好ましい。水素添加物は、常法に従って、開環(共)重合体を水素添加触媒の存在下に、水素により水素化する方法により得ることができる。水素添加触媒としては、遷移金属化合物とアルキル金属化合物の組み合わせからなる触媒、例えば、酢酸コバルト/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド/n-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド/sec-ブチルリチウム、テトラブトキシチタート/ジメチルマグネシウム等の組み合わせが挙げられる。

【0033】水素添加反応は、通常、不活性有機溶媒中で実施する。有機溶媒としては、生成する水素添加物の溶解性に優れていることから、炭化水素系溶媒が好ましく、環状炭化水素系溶媒がより好ましい。このような炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；n-ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素；テ

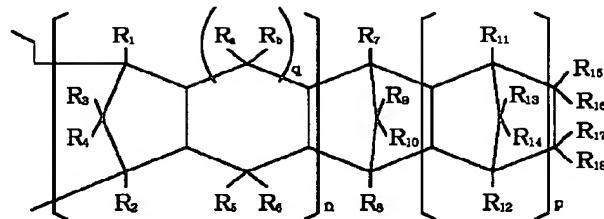
トラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；等が挙げられ、これらの2種以上を混合して使用することもできる。通常は、重合反応溶媒と同じでよく、重合反応液にそのまま水素添加触媒を添加して反応させればよい。

【0034】本発明の環状オレフィン系重合体(i)は、耐候性や耐光劣化性が高いことが好ましく、そのために、開環(共)重合体の主鎖構造中の不飽和結合の通常95%以上、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上は飽和していることが好ましい。側鎖にアルキリデン基などの非共役の不飽和結合がある場合には、主鎖の不飽和結合の水素添加時に、同時に水素添加される。側鎖に芳香環が存在する開環(共)重合体の場合、芳香環構造の通常20%以上、好ましくは30%以上、好ましくは40%以上、最も好ましくは100%が残存していることが望ましい。主鎖構造中の不飽和結合と芳香環構造中の不飽和結合とは、<sup>1</sup>H-NMRによる分析により区別して認識することができる。

【0035】主鎖構造中の不飽和結合を主として水素添加するには、-20℃~120℃、好ましくは0~100℃、より好ましくは20~80℃の温度で、0.1~50kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは0.5~30kg/cm<sup>2</sup>の水素圧力で水素添加反応を行うことが望ましい。芳香環を水素添加するには、例えば、水素添加温度を150~250℃程度の高温にする。式(A)で表される環状オレフィン系モノマーの開環重合体の水素添加物は、主鎖の不飽和結合が水素添加された下式(A<sub>2</sub>)で表される繰り返し单

位を含有するポリマーである。

【0036】



〔式中、各符号の意味は、式(A)におけるのと同じである。〕

式(B)で表される環状オレフィン系モノマーの開環重合体の水素添加物は、主鎖の不飽和結合が水素添加され

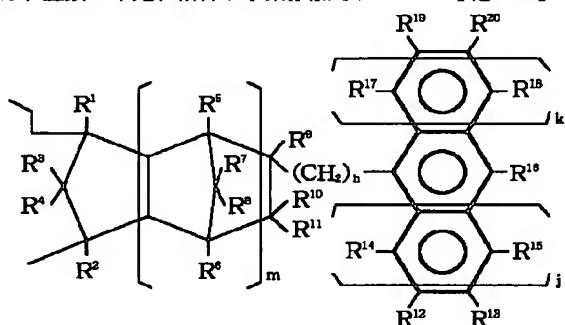
【化11】

(A2)

た下式(B2)で表される繰り返し単位を含有するポリマーである。

【0037】

【化12】



(B2)

〔式中、各符号の意味は、式(B)におけるのと同じである。〕

開環共重合体の水素添加物は、式(A2)と(B2)で表される繰り返し単位を含有するコポリマーである。ただし、これらの開環(共)重合体の水素添加物であって、水素添加率が小さいものは、式(A1)及び/または(B1)で表される側鎖の二重結合が残存している。一方、側鎖の芳香環の一部が水素添加されている場合には、式(B2)で表される繰り返し単位において、芳香環の一部が水素添加されて飽和されている。

【0038】架橋性重合体組成物

(1) 環状オレフィン系重合体(i i)

本発明の架橋性重合体組成物は、環状オレフィン系重合体(i i)と架橋剤とを必須成分として含有する樹脂組成物である。ここで言う環状オレフィン系重合体(i i)とは、前記環状オレフィン系重合体(i)に加えて、環状オレフィン系モノマーとビニル化合物との付加重合体をも包含する。したがって、環状オレフィン系重合体(i i)は、前記式(A)及び(B)で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーの開環(共)重合体、その水素添加物、及び該環状オレフィン系モノマーとビニル化合物との付加重合体から選ばれるポリマーである。これらのポリマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0039】環状オレフィン系重合体(i i)の数平均

分子量(Mn)及び分子量分布は、前記環状オレフィン系重合体(i i)と同様である。すなわち、環状オレフィン系重合体(i i)の数平均分子量(Mn)は、トルエンを溶媒とするGPCにより測定されたポリスチレン換算で500~20,000の範囲内にあり、好ましくは1,000~15,000、より好ましくは2,000~10,000、最も好ましくは3,000~9,000の範囲内である。環状オレフィン系重合体(i i)が、このように特定の低分子量領域にあることによつて、高濃度の溶液とすることができる、乾燥工程での生産性を高めることができ、補強基材への含浸性や各種配合剤の均一分散性を高めることもできる。この数平均分子量が小さすぎると、成形品とした場合の機械的強度が低下する。また、環状オレフィン系重合体(i i)の分子量分布は、特に限定されないが、トルエンを溶媒とするGPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が、通常4以下、好ましくは3以下、より好ましくは2以下である時に、機械的強度が高められるので望ましい。

【0040】前記の付加重合体は、前記式(A)及び(B)で表される環状オレフィン系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系モノマーとビニル化合物とを付加重合させることにより得ることができる。ビニル化合物としては、例えは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキ

セン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペントン、3-エチル-1-ペントン、4-メチル-1-ペントン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたは $\alpha$ -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル化合物；などが挙げられる。これらのビニル化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0041】環状オレフィン系モノマーとビニル化合物との付加共重合体を製造するには、公知の方法を採用することができ、例えば、モノマー成分を炭化水素溶媒中でまたは溶媒が存在しない条件下で、溶媒またはノルボルネン系モノマーに可溶のバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物、好ましくはハロゲン含有有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下で共重合させる方法を挙げることができる。炭化水素触媒として、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素等が挙げられる。

【0042】重合温度は、通常-50°C~100°C、好ましくは-30°C~80°C、より好ましくは-20°C~60°Cであり、重合圧力は、通常、0~50kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは0~20kg/cm<sup>2</sup>である。環状オレフィン系重合体(i i)は、特開平3-95235号公報などで公知の方法により、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸、その誘導体、スチレン系炭化水素、オレフィン系不飽和結合及び加水分解可能な基を持つ有機ケイ素化合物、不飽和エポキシ単量体などを用いて変性させてもよい。変性剤としては、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、これらの酸無水物または不飽和カルボン酸のアルキルエステル等の誘導体が好ましい。

### 【0043】(2) 架橋剤

本発明の架橋性重合体組成物の架橋は、特に制限はなく、例えば、熱、光、及び放射線などを用いて行うことができ、架橋剤の種類は、それらの手段により適宜選択される。前記環状オレフィン系重合体(i i)を使用す

ると、種々の架橋剤に対しても分散性が良好となる。本発明の架橋性重合体組成物には、架橋剤以外に、所望により、架橋助剤、熱硬化性樹脂、難燃剤、その他の配合剤、溶媒などを配合することができる。架橋剤としては、特に限定されないが、一般的には、有機過酸化物が用いられる。

【0044】有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；1, 1-ビス(テープチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(テープチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類；テープチルハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド類；ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(テープチルパーオキシ)ヘキシン-3,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(テープチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類；オクタノイルパーオキシド、イソブチリルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類；パーオキシジカーボネートなどのパーオキエステル類；が挙げられる。これらの中でも、硬化後の樹脂の性能から、ジアルキルパーオキシドが好ましく、アルキル基の種類は、成形温度によって変えるのがよい。

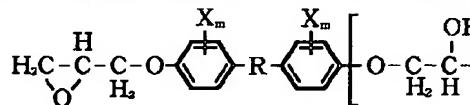
【0045】また、架橋剤として、光によりラジカルを発生する光架橋剤を用いることができる。光架橋剤としては、例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル系化合物；ベンゾフェノン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；ジベンジル、ベンジルメチルケタール等のベンジル系化合物；2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、4'-フェノキシ-2, 2-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン系化合物；2-クロロオキサントン、2-メチルオキサントン、2-イソプロピルオキサントン等のオキサントン系化合物；2-エチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、ナフトキノン等のアントラキノン系化合物；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-ドデシル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン等のプロピオフェノン系化合物；オクテノ酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクテノ酸マンガン、ナフテン酸マンガン等の有機酸金属塩；等の光架橋剤を挙げることができる。

【0046】これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。架橋剤の配合量は、環状オレフィン系重合体(i i)100重量部に対して、通常、0.001~30重量部、好ま

しくは0.001～1.5重量部、より好ましくは0.1～1.0重量部、最も好ましくは0.5～5重量部の範囲である。架橋剤の配合量がこの範囲にあるときに、架橋性及び架橋物の電気特性、耐薬品性、耐水性などの特性が高度にバランスされ好適である。

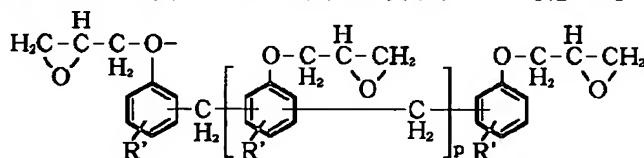
#### 【0047】(3) 架橋助剤

本発明においては、架橋助剤を使用することにより、架橋性及び配合剤の分散性をさらに高めることができる好適である。本発明で使用する架橋助剤は、特に限定されるものではないが、特開昭62-34924号公報等で公知のものでよく、例えば、キノンジオキシム、ベンゾキノンジオキシム、p-ニトロソフェノール等のオキシム・ニトロソ系架橋助剤；N, N-m-フェニレンビスマレイミド等のマレイミド系架橋助剤；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル系架橋助剤；エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のメタクリレート系架橋助剤；ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼンなどのビニル系架橋助剤；等が例示される。これらの中でも、アリル系架橋助剤、メタクリレート系架橋助剤が、均一に分散させやすく好ましい。架橋助剤の添加量は、架橋剤の種類により適宜選択されるが、架橋剤1重量部に対して、通常、0.1～1.0重量部、好ましくは0.2～5重量部である。架橋助剤の添加量は、少なすぎると架橋



(式中、Xはハロゲン原子であり、Rは二価の炭化水素基であり、mは1～3であり、nは0または1以上の整数である。)

式(E1)のエポキシ化合物において、mがすべて2であり、nが実質的に0であり、ハロゲン原子Xが臭素原



(式中、R'は水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基であり、pは0または1以上の整数である。)

式(E2)のエポキシ化合物において、pの平均値が0～5であり、R'が水素原子またはメチル基であるものが好ましい。これらのエポキシ化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。難燃性を重視する場合には、式(E1)のビスフ

が起りにくく、逆に、添加量が多すぎると、架橋した樹脂の電気特性、耐水性、耐湿性等が低下するおそれがある。

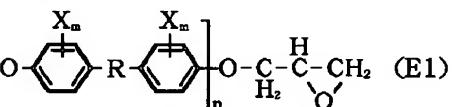
#### 【0048】(4) 熱硬化性樹脂

本発明の架橋性重合体組成物においては、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を添加すると、積層体の接着強度が高度に改善され好適である。熱硬化性樹脂としては、特に制限はなく、一般的に使用されているものが用いられ、例えば、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラニン樹脂、フェノール樹脂、ポリアミノビスマレイミド樹脂、変性イミド樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが挙げられる。これらの中でも、エポキシ樹脂が好ましい。

【0049】熱硬化性樹脂は、通常、低分子量原料と硬化剤とからなる。例えば、エポキシ樹脂の場合は、エポキシ化合物と種々の硬化剤で構成される。エポキシ化合物としては、分子中にエポキシ基を有する化合物であれば特に制限はなく、ビスフェノール型、ノボラック型、脂環式型、複素環型、グリセリン型、ジシクロベンタジエン型などのエポキシ樹脂として用いられている化合物を挙げることができる。これらの中でも、式(E1)に示すハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物が好ましい。

#### 【0050】

##### 【化13】



子であり、Rがイソプロピリデン基であるものが好ましい。また、式(E2)に示すノボラック型エポキシ化合物が好ましく用いられる。

#### 【0051】

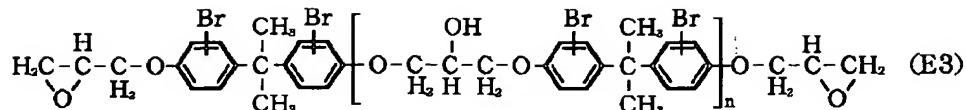
##### 【化14】



エノール型エポキシ化合物が好ましく、耐熱性、耐薬品性を向上させたい場合には、式(E2)のノボラック型エポキシ化合物が好ましい。式(E1)のエポキシ化合物の具体例として、式(E3)で表される化合物を挙げることができる。

#### 【0052】

##### 【化15】



式(E3)で表されるハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物としては、例えば、Br含有率が20重量%のものや50重量%のものなどが市販されている。エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えば、アミン系化合物、イミダゾール系化合物、ジアザビシクロウンデセンのような含窒素複素環式化合物、有機ホスフィン、有機ポロン錯体、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム等公知のものを用いることができる。熱硬化性樹脂の添加量は、環状オレフィン系重合体(iii)100重量部に対して、通常3~150重量部、好ましくは10~140重量部、特に好ましくは15~120重量部である。

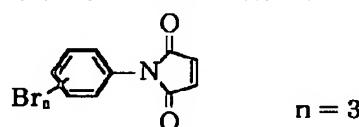
#### 【0053】(5) 難燃剤

難燃剤としては、特に制約はないが、架橋剤によって分解、変性、変質しないものが好ましい。ハロゲン系難燃剤としては、塩素系及び臭素系の種々の難燃剤が使用可能であるが、難燃化効果、成形時の耐熱性、樹脂への分散性、樹脂の物性への影響等の面から、ヘキサブロモベンゼン、ペントブロモエチルベンゼン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモジフェニル、ヘキサブロモジフェニルオキサイド、オクタブロモジフェニルオキサイド、デカブロモジフェニルオキサイド、ペントブロモシクロヘキサン、テトラブロモビスフェノールA、及びその誘導体【例えば、テトラブロモビスフェノールA-ビス(ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2,3-ジブロモプロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(ブロモエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス

(アリルエーテル)等】、テトラブロモビスフェノールS、及びその誘導体【例えば、テトラブロモビスフェノールS-ビス(ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールS-ビス(2,3-ジブロモプロピルエーテル)等】、テトラブロモ無水フタル酸、及びその誘導体【例えば、テトラブロモフタルイミド、エチレンビステトラブロモフタルイミド等】、エチレンビス(5,6-ジブロモノルボルネン-2,3-ジカルボキシミド)、トリス-(2,3-ジブロモプロピル-1)-イソシアヌレート、ヘキサクロロシクロヘンタジエンのディールス・アルダー反応の付加物、トリブロモフェニルグリシジルエーテル、トリブロモフェニルアクリレート、エチレンビストリブロモフェニルエーテル、エチレンビスベンタブロモフェニルエーテル、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンオキサイド、臭素化ポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネート、ポリベンタブロモベンジルアクリレート、オクタブロモナフタレン、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス(トリブロモフェニル)フマルアミド、N-メチルヘキサブロモジフェニルアミン等を使用するのが好ましい。本発明で使用する難燃剤の中でも特に好ましい難燃剤について、化学式を挙げて説明する。樹脂組成物への均一分散性や、架橋反応工程において、有機過酸化物により分解、変性、変質を受けにくい難燃剤として、以下の式に示すような化合物を好ましいものとして挙げることができる。

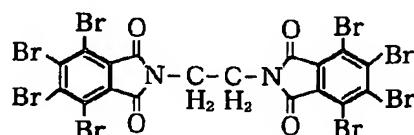
#### 【0054】

#### 【化16】



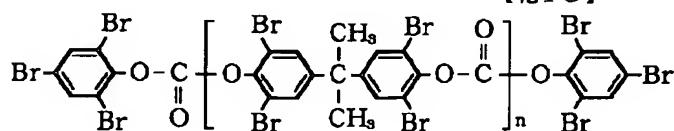
(N1)

#### 【0055】



(N2)

#### 【0056】



(N3)

(式中、nは0または1以上の整数である。)

#### 【化17】

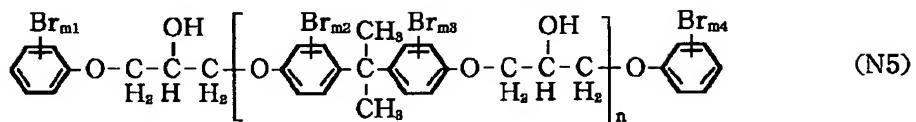
#### 【化18】

#### 【0057】

【化19】



【0058】

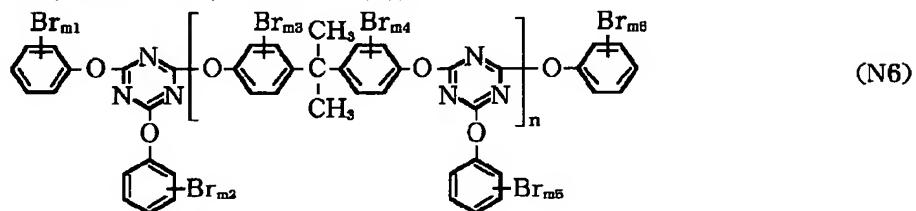


(式中、nは0または1以上の整数であり、m1～m4は1以上の整数であり、1≤m1≤5、1≤m2≤4、1≤m3≤4、1≤m4≤5、好ましくは2≤m1≤4、5≤m2≤3、2≤m3≤3、2≤m4≤4、特に

好ましくはm1=3、m2=2、m3=2、m4=3である。)

【0059】

【化21】

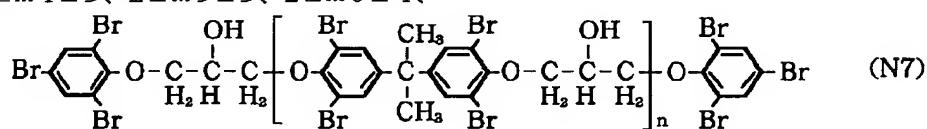


(式中、nは0または1以上の整数であり、m1～m6は1以上の整数であり、1≤m1≤5、1≤m2≤5、1≤m3≤4、1≤m4≤4、1≤m5≤5、1≤m6≤5、好ましくは2≤m1≤4、2≤m2≤4、2≤m3≤3、2≤m4≤3、2≤m5≤3、2≤m6≤4、

特に好ましくはm1=3、m2=2、m3=2、m4=2、m5=3、m6=3である。)

【0060】

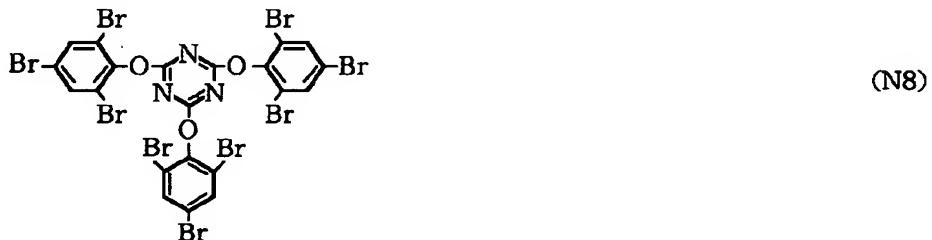
【化22】



（式N5の具体例である。）

【化23】

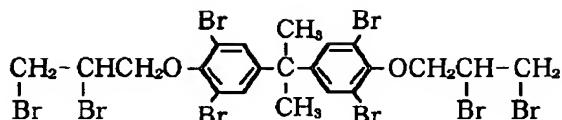
【0061】



（式N6の具体例である。）

【化24】

【0062】



(N9)

なお、前記熱硬化性樹脂中のハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物も難燃剤の一種である。難燃剤の添加量は、芳香環含有ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常3～150重量部、好ましくは10～140重量部、特に好ましくは15～120重量部である。難燃剤の難燃化効果をより有効に発揮させるための難燃助剤として、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、三塩化アンチモン等のアンチモン系難燃助剤を用いることができる。これらの難燃助剤は、難燃剤100重量部に対して、通常1～30重量部、好ましくは2～20重量部の割合で使用する。

#### 【0063】(6) その他の配合剤

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、エラストマー、耐熱安定剤、耐候安定剤、帶電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、有機または無機の充填剤などの各種配合剤を適量添加することができる。

【0064】具体的には、例えば、天然ゴム、ポリイソブレンゴム及びその水素添加物、ポリブタジエンゴム及びその水素添加物、ブタジエン-イソブレン共重合体ゴム及びその水素添加物、スチレン-ブタジエンランダム共重合体ゴム及びその水素添加物、スチレン-イソブレンランダム共重合体及びその水素添加物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム及びその水素添加物、スチレン-ブタジエンプロック共重合体ゴム及びその水素添加物、スチレン-イソブレンプロック共重合体及びその水素添加物、エチレン-ブロピレン共重合体ゴム、エチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-ブテン共重合体ゴム、ブロピレン-ブテン共重合体ゴムなどのエラストマー；テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブロピオネート]メタン、 $\beta$ -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブロピオン酸アルキルエスチル、2,2'-オキザミドビス[エチル-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブロピオネート]などのフェノール系酸化防止剤；トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブリルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等のリン系安定剤；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩；グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、

ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコール脂肪酸エステル；合成ハイドロタルサイト；アミン系の帶電防止剤；シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミニネートカップリング剤等のカップリング剤；可塑剤；顔料や染料などの着色剤；などを挙げることができる。

【0065】有機または無機の充填剤としては、例えば、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石パルーン、塩基性炭酸マグネシウム、ドワマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスペスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ポロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエスチル繊維、ポリアミド繊維などを例示できる。

【0066】機械的特性を調節する目的で、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリエスチル、ポリアミド、ポリアリーレート、ポリサルホン等の異種の熱可塑性樹脂等を配合することもできる。これらの配合剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて配合することができる。配合割合は、それぞれの機能及び使用目的に応じて適宜定めることができるが、少ないほど好ましい。

#### 【0067】(7) 溶媒

本発明では、環状オレフィン系重合体(i)を溶媒に溶解させて、プリプレグ用の含浸用溶液を調製したり、溶液流延法によりシート(フィルム)を製造したりすることができる。このように、溶媒を用いて環状オレフィン系重合体(i)を溶解させる場合には、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、n-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。溶媒は、芳香環含有ノルボルネン系重合体、及び必要に応じて配合する各成分を均一に溶解ないしは分散するに足りる量比で用いる。

#### 【0068】成形体、プリプレグ、積層体など

本発明においては、架橋性重合体組成物を成形した後、架橋させて架橋性成形体を得る。架橋性重合体組成物を成形する方法は、成形途中での架橋により成形性の悪化が起こらないように、溶媒に溶解して成形するか、架橋

しない温度、または架橋速度が充分に遅い速度で溶融して成形する。具体的には、溶媒に溶解した架橋性重合体組成物を流延して溶媒を除去して、シート状（シートまたはフィルム）に成形するか、基材に含浸させて成形する。

#### 【0069】（1）プリプレグ

本発明の架橋成形体の具体例の一つであるプリプレグは、トルエン、シクロヘキサン、キシレン等の溶媒中に架橋性重合体組成物及び各種配合剤を均一に溶解しないしは分散させ、次いで、補強基材を含浸させた後、乾燥させて溶媒を除去して製造される。一般に、プリプレグは、50～500  $\mu\text{m}$ 程度の厚さになるようになることが好ましい。溶媒としては、前記の如きのものを使用することができる。溶媒の使用量は、固形分濃度が通常1～90重量%、好ましくは5～85重量%、より好ましくは10～80重量%、最も好ましくは20～80重量%になるよう調整される。

【0070】補強基材としては、例えば、紙基材（リンターペーパー、クラフト紙など）、ガラス基材（ガラスクロス、ガラスマット、ガラスベーパークオーツファイバーなど）及び合成樹脂繊維基材（ポリエステル繊維、アラミド繊維など）を用いることができる。これらの補強基材は、シランカップリング剤などの処理剤で表面処理されていてもよい。これらの補強基材は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。補強基材に対するノルボルネン系重合体の量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、補強基材に対して1～90重量%、好ましくは10～60重量%の範囲である。

#### 【0071】（2）シート

本発明の架橋性成形体の具体例の一つであるシートを製造する方法は、特に限定されないが、一般には、キャスティング法が用いられる。例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の溶媒中に、本発明の架橋性樹脂組成物を固形分濃度5～50重量%程度になるように溶解、分散させ、平滑面上に流延または塗布し、乾燥等により溶剤を除去し、平滑面から剥離してシートを得る。乾燥により溶媒を除去する場合は、急速な乾燥により発泡することのない方法を選択することができる。例えば、低温である程度溶媒を揮発させた後、温度を上げて溶媒を十分に揮発させるようにすればよい。

【0072】平滑面としては、鏡面処理した金属板や樹脂製のキャリアフィルム等を用いることができる。樹脂製のキャリアフィルムを用いる場合、キャリアフィルムの素材の耐溶剤性、耐熱性に注意して、用いる溶媒や乾燥条件を決める。キャスティング法により得られるシートは、一般に10  $\mu\text{m}$ ～1 mm程度の厚みを有する。これらのシートは、架橋することにより、層間絶縁膜、防湿層形質用フィルム等として用いることができる。また、次に記載する積層体の製造に用いることもできる。

#### 【0073】（3）積層体

本発明の架橋成形品の具体例の一つである積層板などの積層体は、前述のプリプレグ及び／または未架橋のシートを積み重ね、加熱圧縮成形して架橋・熱融着させることにより、必要な厚さにしたものである。積層板を回路基板として用いる場合には、例えば、金属箔等からなる配線用導電層を積層したり、表面のエッチング処理等により回路を形成する。配線用導電層は、完成品である積層板の外部表面に積層するのみでなく、目的等によっては、積層板の内部に積層されていてもよい。エッチング処理等の二次加工時の反り防止のためには、上下対象に組み合わせて積層することが好ましい。例えば、重ねたプリプレグ及び／またはシートの表面を、用いたノルボルネン系樹脂に応じた熱融着温度以上、通常150～300°C程度に加熱し、30～80 kgf/cm<sup>2</sup>程度に加圧して、各層の間に架橋・熱融着させて積層板を得る。これらの絶縁層または基材に金属を適用する他の方法は、蒸着、電気メッキ、スパッター、イオンメッカ、噴霧及びレヤーリングである。一般に使用される金属は、銅、ニッケル、錫、銀、金、アルミニウム、白金、チタン、亜鉛及びクロムなどが挙げられる。配線基板においては、銅が最も頻繁に使用されている。

#### 【0074】（4）架橋

本発明においては、架橋性成形体を単独で、または積層して、一定温度以上に加熱して架橋させて架橋成形体を得る。架橋反応を生じさせる温度は、主として有機過酸化物と架橋助剤の組み合せによって決められるが、通常、80～350°C、好ましくは120°C～300°C、より好ましくは150～250°Cの温度に加熱することにより架橋する。また、架橋時間は、有機過酸化物の半減期の4倍程度にするのが好ましく、通常、5～120分、好ましくは10～90分、さらには好ましくは20～60分である。架橋剤として光架橋剤を用いた場合には、光照射により架橋させることができる。架橋性成形体を積層して架橋する場合、各層の間で熱融着・架橋が起こり、一体の架橋成形品が得られる。

#### 【0075】（5）架橋成形体

本発明の架橋成形体として、積層板、回路基板、層間絶縁膜、防湿層成形用フィルム等が例示される。本発明の架橋成形体は、通常、吸水率が0.03%以下、絶縁抵抗が $10^{15}$ ～ $10^{17}$   $\Omega$ 、1 MHzでの誘電率、誘電正接がそれぞれ2.0～2.5、0.001～0.0007であり、従来の熱硬化性樹脂製成形体に比べて、耐水性、電気特性が優れている。一方、耐熱性は、従来の熱硬化性樹脂製成形品と同等であり、銅箔を積層した積層板に260°Cのハンダを30秒間接触させても、銅箔の剥離やフクレの発生等の異常は認められない。これらのことから、本発明の架橋成形体である積層板は、回路基板としても好ましいものである。また、本発明の架橋成形体は、難燃性に優れたもの、具体的には、UL-94

規格においてV-2またはそれよりも優れた難燃性を示すものが好ましく、V-1またはV-0の難燃性を示すものがより好ましく、V-0の難燃性を示すものが特に好ましい。そのような架橋性成形体を得るために、前述のような難燃剤を含有している架橋性樹脂組成物を用いればよい。

## 【0076】

【実施例】以下に、合成例、実施例、及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。なお、物性の測定法は、次のとおりである。

(1) ガラス移転温度は、示差走査熱量法(DSC法)により測定した。

(2) 分子量は、特に断りのない限り、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算値として測定した。

(3) 主鎖及び側鎖の水素添加率は、<sup>1</sup>H-NMRにより測定した。

(4) 共重合比率は、<sup>1</sup>H-NMRにより測定した。

(5) 難燃性は、米国UL-94試験規格に従って測定した。

(6) 1MHzにおける誘電率、誘電正接、及び吸水率は、JIS C 6481に準じて測定した。

(7) 銅箔引き剥し強度は、樹脂積層体から幅20mm、さ100mmの試験片を取り出し、銅箔面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、引張試験機にて面に對して垂直な方向に50mm/mの早さで連續的に銅箔を引き剥し、その時の応力の最低値を示した。

(8) 耐トルエン性は、銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、トルエン中で5分間煮沸した後、外観の変化を目視により観察し、以下の基準で評価した。

○：外観に変化なし、

×：外観に変化あり。

(9) 耐ハンダ性は、銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、260℃のハンダ浴中に120秒浮かべた後、外観の変化を目視により観察し、以下の基準で評価した。

○：外観に変化なし、

×：外観に変化あり。

(10) 耐クラック性

ドリルを用いて積層体に直径1mmの穴を開け、断面を観察し、以下の基準で判定した。

○：クラックが全くないか、あっても、ごく小さなクラックが僅かにある、

○：小さなクラックがある、

×：クラックが明らかに認められる。

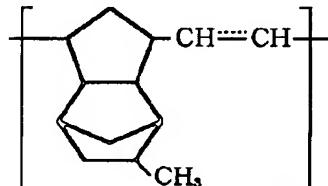
【0077】【合成例1】窒素で置換した1リットルのフラスコに、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]−3−ドデセン(以下、MTDと略す)5gと、トルエン120gを加え、重合触媒として、トリイソブチルアルミニウム0.287mmolとイソブ

チルアルコール0.287mmol、分子量調整剤として1-ヘキセン8.61mmolを添加した。ここに、六塩化タンゲステン0.057mmolを添加し、40℃で5分間攪拌した。その後、MTD45gと、六塩化タンゲステン0.086mmolを約30分間で連続的に系内に滴下し、滴下終了後、さらに30分間攪拌して重合を終了した。

【0078】この重合反応液を1リットルのオートクレーブに移し、トルエン160gを加え、ニッケルアセチルアセトナート0.5gとトリイソブチルアルミニウムの30重量%トルエン溶液5.15gを混合したものを加え、反応器内を水素置換した後、攪拌しながら80℃に昇温した。温度が安定したところで水素圧力を30kg/cm<sup>2</sup>に昇圧し、反応過程で消費される水素を補充しながら、3時間反応させた。次いで、4.2gの水と、活性アルミナ(表面積320cm<sup>2</sup>/g、細孔容量0.8cm<sup>2</sup>/g、平均粒径15μm、水澤化学製、ネオビードD粉末)を2.5gを加え、80℃にて1時間攪拌した後、固体分をろ過して除去した水素添加反応液を、3リットルのイソプロピルアルコール中に注いで析出させ、ろ別して回収した。回収した樹脂を100℃、1Torri以下で48時間乾燥させた。合成結果を表1に示した。このポリマーをAとする。ポリマーAの繰り返し単位は、次式のとおりである。

## 【0079】

## 【化25】

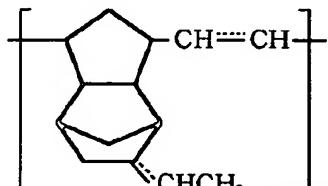


(ただし、—は、ほとんど炭素-炭素の単結合である。)

【0080】【合成例2】MTDを、8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]−3−ドデセン(以下、ETDと略す)に代えたこと以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをBとする。ポリマーBの繰り返し単位は、次式のとおりである。

## 【0081】

## 【化26】

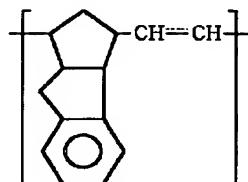


(ただし、—は、ほとんど炭素-炭素の単結合である。)

【0082】[合成例3] MTDを、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン(以下、MTFと略す)に代えたこと以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをCとする。ポリマーCの繰り返し単位は、次式のとおりである。

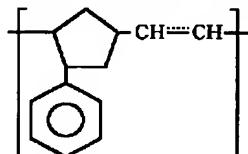
【0083】

【化27】



(ただし、…は、ほとんど炭素-炭素の単結合である。)

【0084】[合成例4] MTDを、5-フェニル-2-ノルボルネン(以下、PNBと略す)に代えたこと以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果



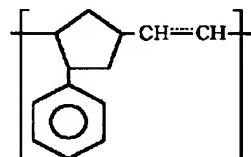
(ただし、…は、ほとんど炭素-炭素の単結合である。)

【0085】[合成例6] 窒素で置換した1リットルの重合器に、TCDのシクロヘキサン溶液、触媒としてVO(OOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>のシクロヘキサン溶液、及びエチルアルミニウムセスキクロライド[A1(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>1.5</sub>C<sub>11.5</sub>]のシクロヘキサン溶液を重合器内の濃度がそれぞれ60g/リットル、0.5mmol/リットル、4.0mmol/リットルとなるように供給し、これにエチレンを1.5リットル/Hr、水素を2.5リットル/Hr、で供給し、系内を10°Cに制御した。一方、重合器上部から連続的にフラスコ内の重合液の全量が1リットルとなり、平均滞留時間が0.5時間となるように抜き出した。抜き出した重合液にイソプロピルアルコールを少量添加して重合を停止し、その後、水1リットルに対して濃塩酸5mLを添加した水溶液と重合液を1対1の割合でホモジナイザーを用いて強搅拌下で接触させ、触媒残査を水相へ移行させた。上記混合液を静置し、水相を除去後さらに蒸留水で2回水洗を行い、重合液を精製分離した。この重合液を3リットルのアセトン中に注いで析出させ、ろ別して回収した。回収した樹脂を100°C、1Tor以下で48時間乾燥させ、白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをFとする。ポリマーFの繰り返し単位は、次式のとおりである。

を表1に示した。このポリマーをDとする。ポリマーDの繰り返し単位は、次式のとおりである。

【0085】

【化28】

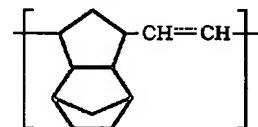


(ただし、…は、ほとんど炭素-炭素の単結合である。)

【0086】[合成例5] MTDを、PNB 50重量%とTCD 50重量%との混合モノマーに代えたこと以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをEとする。ポリマーEの繰り返し単位は、次式のとおりである。

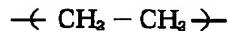
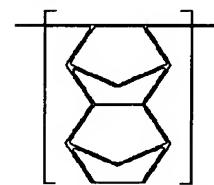
【0087】

【化29】



【0089】

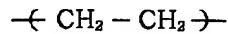
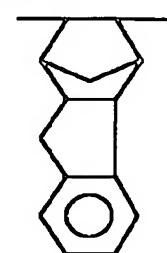
【化30】



【0090】[合成例7] TCDをMTFに代えたこと以外は、合成例6と同様にして、白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをGとする。ポリマーGの繰り返し単位は、次式のとおりである。

【0091】

【化31】



【0092】[合成例8] 水素供給量を2.5リットル/Hrから0.5リットル/Hrに変えたこと以外は、

合成例6と同様にして、白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをHとする。

【0093】[合成例9] MTDをETDに、1-ヘキセンを8.61mmolから2.30mmolにかえる以外は、合成例1と同様にして、数平均分子量(Mn)が28,500、重量平均分子量(Mw)が57,80

0、主鎖の水素添加率が99%以上の水素添加物を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをIとする。

【0094】

【表1】

コードNo.	ポリマー組成(Vt%)	重合方式	主鎖水添率(%)	核水添率(%)	分子量		
					Mn×10 <sup>4</sup>	Mw×10 <sup>4</sup>	Mw/Mn
A	MTD(100)	開環重合	≥99	—	0.75	1.23	1.64
B	ETD(100)	開環重合	≥99	—	0.81	1.34	1.66
C	HTF(100)	開環重合	≥99	≈0	0.79	1.43	1.81
D	PNB(100)	開環重合	≥99	≈0	0.80	1.69	2.11
E	PNB/TCD(50/50)	開環重合	≥99	≈0	0.85	1.69	1.99
F	TCD/イチレン(38/62)(*1)	付加重合	—	—	0.77	1.46	1.90
G	HTF/イチレン(36/64)(*1)	付加重合	—	—	0.87	1.16	2.12
H	TCD/イチレン(37/63)(*1)	付加重合	—	—	4.71	8.33	1.77
I	ETD(100)	開環重合	≥99	—	2.85	5.78	2.03

(\*1) モル比である。

【0095】[実施例1～14] 合成例1～7で得た各自的樹脂と、各種成分を表2に示した組成で配合し、各々固形分の濃度が60～70重量%になるように、トルエンに溶解してワニスとした。全ての配合品について、沈澱なども生じず均一な溶液であった。これらの溶液に、Eガラスクロスを浸漬して含浸を行い、その後エアーオーブン中で乾燥させ、硬化性複合材料(プリプレグ)を作製した。プリプレグ中の基材の重量は、プリプレグの重量に対して40重量%とした。成形後の厚みが

0.8mmになるように上記のプリプレグを必要に応じて複数枚重ね合わせ、その両面に厚さ35μmの銅箔を置いて、熱プレス成形機により成形硬化させて樹脂積層体を得た。このようにして得た樹脂積層体の諸物性を測定したところ、いずれの樹脂積層体も良好な誘電特性、吸水率、耐熱性、耐溶剤性、銅箔引き剥し強さを示し、難燃性がV-0であった。結果を表2に示す。

【0096】

【表2】

ポリマー マー (部)	過酸 化物 (部)	架橋 助剤 (部)	難燃剤 (部)	硬化剤 (部)	ワニス 濃度 (%)	誘電率 $\epsilon$	誘電 正接 $\tan \delta$	吸水率 (%)	耐水 性	耐油 性	耐 燃性	耐 熱性	耐 光 性	耐 候 性	耐 引 張 性 (kg/cm)
実施例1 A(60) a(1)	TAIC(5) N3(20)	-	60	2.85	0.0008	0.05	V-0	○	○	○	○	○	○	○	1.7
実施例2 A(70) a(1)	TAIC(5) E3(30)	1,3,5- a(1)	60	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	○	○	○	1.8
実施例3 B(80) a(1)	TAIC(5) N3(20)	-	60	2.85	0.0008	0.05	V-0	○	○	○	○	○	○	○	1.7
実施例4 B(80) a(1)	TAIC(5) E3(30)	1,3,5- a(1)	60	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	○	○	○	1.8
実施例5 C(80) a(1)	TAIC(5) N3(20)	-	70	2.85	0.0008	0.05	V-0	○	○	○	○	○	○	○	1.7
実施例6 C(70) a(1)	TAIC(5) E3(30)	1,3,5- a(1)	70	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	○	○	○	1.8
実施例7 D(60) a(1)	TAIC(5) N3(20)	-	70	2.85	0.0008	0.05	V-0	○	○	○	○	○	○	○	1.7
実施例8 D(70) a(1)	TAIC(5) E3(30)	1,3,5- a(1)	70	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	○	○	○	1.8
実施例9 E(80) a(1)	TAIC(5) N3(20)	-	65	2.85	0.0008	0.05	V-0	○	○	○	○	○	○	○	1.7
実施例10 E(70) a(1)	TAIC(5) E3(30)	1,3,5- a(1)	65	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	○	○	○	1.8
実施例11 F(80) a(1)	TAIC(5) N3(20)	-	60	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	○	○	○	1.7
実施例12 F(70) a(1)	TAIC(5) E3(30)	1,3,5- a(1)	60	3.05	0.0012	0.05	V-0	○	○	○	○	○	○	○	1.8
実施例13 G(80) a(1)	TAIC(5) N3(20)	-	65	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	○	○	○	○	○	1.7
実施例14 G(70) a(1)	TAIC(5) E3(30)	1,3,5- a(1)	65	3.05	0.0012	0.05	V-0	○	○	○	○	○	○	○	1.8

## 【0097】(脚注)

(1) 過酸化物 a : 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ( t -ブチルパーオキシ)ヘキシン-3  
 (2) TAIC : トリアリルイソシアヌレート  
 (3) イミダゾール : 2-エチル-4-メチルイミダゾール  
 (4) N3 : 前記式 (N3) の難燃剤  
 (5) E3 : 旭チバ製、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (AER 8010)、Br含有率=50重量%

【0098】【比較例1~4】樹脂成分として、合成例9で得られたポリマーI (Mn = 28, 500, Mw = 57, 800、主鎖の水素添加率が99%以上)、または合成例8で得られたポリマーH (環状オレフィン系付加重合体) を用いて、各種成分を表3に示した組成で配合し、全固形分の濃度が20重量%になるように、トルエンに溶解したが、ワニスが2相分離してしまった。結果を表3に示す。

## 【0099】

【表3】

	ポリマー (部)	過酸 化物 (部)	架橋 助剤 (部)	媒染剤 (部)	硬化剤 (部)	ワニス 濃度 (%)
比較例1	I(80)	b(1)	TAIC(5)	N3(20)	—	20
比較例2	I(70)	b(1)	TAIC(5)	E3(30)	イミダゾール(1)	20
比較例3	H(80)	b(1)	TAIC(5)	N3(20)	—	20
比較例4	H(70)	b(1)	TAIC(5)	E3(30)	イミダゾール(1)	20

## (脚注)

(1) 過酸化物b: ジクミルパーオキシド  
 (2) TAIC: トリアリルイソシアヌレート  
 (3) イミダゾール: 2-エチル-4-イミダゾール  
 (4) N3: 前記式(N3)の難燃剤  
 (5) E3: 旭チバ製、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(AER 8010)、Br含有率=5重量%  
 【0100】[実施例15~21、及び比較例5~6]  
 合成例1~9で得た各々の樹脂と、各種成分を表4に示した組成で配合し、各種固形分の濃度が20重量%になるように、トルエンに溶解してワニスとした。この溶液を30分間静置した後、相分離の有無を目視で観察し、次の基準で評価した。

## &lt;溶液の均一性&gt;

○: 均一で相分離なし、  
 ×: 相分離あり。

前記で得られた各ワニスを常温で30分間静置した後、このワニスに、Eガラスクロス(幅10cm×長さ10cm×厚さ0.5mm)の幅方向の一端を保持して、懸垂しながら浸漬させ、10秒間経過後に、ゆっくりと引き上げ、1分間放置した。得られた樹脂含浸ガラスクロ

スの固形分のみを再度トルエンに溶解した。次いで、トルエン溶液に大量の酢酸イソプロピルに注ぎ込み、ポリマー成分のみを凝固、ろ別して回収した。一方、ろ液を大量のメタノールに注ぎ込み、難燃剤成分のみを凝固、ろ別して回収した。回収したポリマー成分及び難燃剤成分について、70°Cで1 Torrで48時間乾燥後の重量を測定した。このときのポリマー成分と難燃剤成分の重量比と、使用したワニスにおけるこれら2成分の重量比との差異を算出し、次の基準で評価した。

## &lt;含浸の均一性&gt;

◎: 差異が2%以下であり、含浸の均一性が極めて優れている、  
 ○: 差異が2%超過、5%以下であり、含浸の均一性が優れている、  
 △: 差異が5%超過、10%未満であり、含浸の均一性が良好である、  
 ×: 差異が10%以上で、含浸の均一性に劣っている。  
 結果を一括して表4に示す

【0101】

【表4】

	ポリマー (部)	媒染剤 (部)	溶液の 均一性	含浸の 均一性
実施例15	A(70)	E3(30)	○	◎
実施例16	B(70)	E3(30)	○	◎
実施例17	C(70)	E3(30)	○	◎
実施例18	D(70)	E3(30)	○	◎
実施例19	E(70)	E3(30)	—	◎
実施例20	F(70)	E3(30)	○	◎
実施例21	G(70)	E3(30)	○	◎
比較例5	I(70)	E3(30)	×	×
比較例6	H(70)	E3(30)	×	×

## (脚注)

(1) E3: 旭チバ製、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(AER 8010)、Br含有率=5重量%  
 【0102】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、耐ハンド性、耐薬品性、機械的強度などに優れ、高濃度の溶液とする

ことができ、しかも溶液中の難燃剤などの各種配合剤を均一に分散させるのに好適な環状オレフィン系重合体が提供される。また、本発明によれば、前記諸物性に優れる架橋性重合体組成物、該組成物を用いた成形体、プリフレグ、積層体、金属張り積層体などが提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	F I
C 08 L 45/00		C 08 L 45/00
65/00		65/00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**